

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 058**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2021** **PCT/US2021/018439**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2021** **WO21168023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2021** **E 21711128 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 4107194**

54 Título: **Catalizadores de metaloceno para polietileno**

30 Prioridad:

21.02.2020 US 202016797875

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.10.2024

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

DING, ERRUN;
YANG, QING;
ASH, CARLTON E.;
MUNINGER, RANDALL S.;
ASKEW, JIM B. y
CHEN, ZHOU

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 982 058 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de metaloceno para polietileno

5 Campo técnico de la descripción

Esta divulgación se refiere a catalizadores y composiciones de catalizador para producir polietileno, incluyendo polietileno lineal de baja densidad, y procesos para preparar los mismos.

10 Antecedentes de la divulgación

El polietileno es útil para la fabricación de numerosos productos tales como películas, artículos de servicio de alimentos, depósitos de combustible, geomembranas, dispositivos médicos, tubos, artículos moldeados de todo tipo y muchos otros productos de polietileno (PE). La producción de polietileno se puede llevar a cabo utilizando catalizadores de metaloceno. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de nuevas composiciones de catalizador basadas en metaloceno para la producción de polietileno que tenga las propiedades deseadas, tales como un índice de fusión (MI) bajo.

Un desafío en la producción de LLDPE consiste en desarrollar un metaloceno único que pueda usarse en el proceso catalítico para producir un polímero de bajo índice de fusión. Por lo tanto, serían útiles nuevos metalocenos que tengan una baja respuesta al hidrógeno, ya que pueden proporcionar LLDPE con las propiedades deseadas tales como un peso molecular relativamente mayor y un MI bajo y también distribuciones de pesos moleculares relativamente estrechas en presencia de hidrógeno.

25 Compendio de la divulgación

Esta divulgación proporciona compuestos de metaloceno, composiciones de catalizador que comprenden un compuesto de metaloceno, procesos para polimerizar olefinas, métodos para preparar composiciones de catalizador, polímeros y copolímeros de olefina y artículos producidos a partir de polímeros y copolímeros de olefina. En un aspecto, esta divulgación describe compuestos de metaloceno, composiciones de catalizador y procesos para usar las composiciones de catalizador para preparar polietileno, incluyendo polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), en los que la polimerización se puede llevar a cabo con un único metaloceno. Los catalizadores de metaloceno tienen una respuesta al hidrógeno relativamente baja, de modo que las composiciones y procesos de catalizador pueden proporcionar polietileno con un índice de fusión (MI) bajo y una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha.

La composición de catalizador basada en metaloceno puede comprender además un cocatalizador tal como un compuesto de organoaluminio, y un activador (o "activador-soporte") tal como un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Se pueden usar otros activadores para los nuevos metalocenos, incluyendo aluminóxanos tales como metilaluminóxano, un compuesto de organoboro, un activador de borato u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similares. En un aspecto, se pueden usar tanto un cocatalizador como un agente de alquilación y un activador para formar la composición de catalizador.

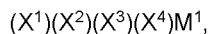
En un aspecto, esta divulgación proporciona un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula: $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde M^1 es titanio, circonio o hafnio; X^1 es un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un heterohidrocarbilo C_1 a C_{12} ; X^2 es un ligando de ciclopentadienilo sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C_2 - C_{18} que comprende un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando de ciclopentadienilo; en donde X^1 y X^2 están unidos por un grupo de enlace de la fórmula $>ER^1R^2$, en donde E es C o Si, R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , y R^2 es un grupo alqueno C_3 - C_{12} insaturado que tiene un doble enlace C=C terminal; y X^3 y X^4 se seleccionan independientemente entre un haluro, hidruro, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} , un grupo heterohidrocarbilo C_1 - C_{20} , tetrahidrobato u OBR^A_2 u OSO_2R^A en donde R^A es independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} .

Otro aspecto de esta divulgación proporciona una composición de catalizador para polimerizar olefinas, comprendiendo la composición de catalizador: (a) compuesto de metaloceno que tiene la fórmula $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ tal como se ha descrito directamente más arriba; (b) opcionalmente, un cocatalizador que comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos; y (c) un activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones (activador-soporte), un compuesto de organoboro, un compuesto de organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos. Por consiguiente, esta divulgación también describe en un aspecto un método para preparar una composición de catalizador, comprendiendo el método poner en contacto en cualquier orden: (a) un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula: $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, tal como se ha descrito directamente más arriba; (b) opcionalmente, un cocatalizador tal como se ha descrito más arriba; y (c) un activador tal como se ha descrito más arriba.

Según otro aspecto, esta divulgación proporciona un proceso para polimerizar olefinas, comprendiendo el proceso poner en contacto al menos un monómero de olefina y una composición de catalizador en condiciones de polimerización para formar un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende:

5

(a) compuesto de metalloceno que tiene la fórmula:



10 en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

15 X^1 es un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un heterohidrocarbilo C_1 a C_{12} ;

X^2 es un ligando de ciclopentadienilo sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C_2 - C_{18} que comprende un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando de ciclopentadienilo;

20 en donde X^1 y X^2 están unidos por un grupo de enlace de la fórmula $>ER^1R^2$, en donde E es C o Si, R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , y R^2 es un grupo alqueno C_3 - C_{12} que tiene un doble enlace C=C terminal; y25 X^3 y X^4 se seleccionan independientemente entre un haluro, hidruro, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} , un grupo heterohidrocarbilo C_1 - C_{20} , tetrahidrobórato u OBR^A_2 u OSO_2R^A en donde R^A es independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} ;

30 b) opcionalmente, un cocatalizador que comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos; y

35 c) un activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, un compuesto de organoboro, un compuesto de organobórato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de aluminosiloxano, o cualquier combinación de los mismos.

Estas y otras realizaciones y aspectos de los procesos, métodos y composiciones que incluyen composiciones de catalizador se describen más completamente en la Descripción Detallada y las reivindicaciones y el resto de la divulgación, como los Ejemplos proporcionados en la presente memoria.

40 Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 ilustra la comparación del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) de dos polietilenos MI 0,25 dg/min, uno producido usando metalloceno 1 según el Ejemplo 7 y el otro producido usando metalloceno 4 según el Ejemplo 31.

45

La FIG. 2 ilustra la comparación del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) de dos polietilenos MI 1,3 dg/min, uno producido usando metalloceno 1 según el Ejemplo 17 y el otro producido usando metalloceno 4 según el Ejemplo 32.

50 La FIG. 3 ilustra la comparación del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) de dos polietilenos MI 5 dg/min, uno producido usando metalloceno 1 según el Ejemplo 18 y el otro producido usando metalloceno 4 según el Ejemplo 33.

Descripción detallada de la divulgación

55

Descripción general

Esta divulgación proporciona nuevos compuestos de metalloceno, composiciones de catalizador que comprenden un compuesto de metalloceno, procesos para polimerizar olefinas, métodos para fabricar composiciones de catalizador, así como polímeros y copolímeros de olefina preparados usando los procesos catalíticos y artículos producidos a partir de los polímeros. En un aspecto, esta divulgación proporciona procesos catalíticos para polimerizar olefinas para formar un polietileno usando nuevas composiciones de catalizador basadas en metalloceno que comprenden un único compuesto de metalloceno. El catalizador de metalloceno puede presentar una baja respuesta al hidrógeno de manera que puede proporcionar un índice de fusión bajo que también tiene distribuciones de pesos moleculares relativamente estrechas en presencia de hidrógeno, sin necesidad de usar un metalloceno adicional en la composición del catalizador.

65

En un aspecto se proporciona un compuesto de metalloceno que contiene un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido y un ligando de ciclopentadienilo que están unidos por un grupo de enlace, en donde el compuesto se caracteriza por que [1] el ligando de ciclopentadienilo está sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C_2-C_{18} que tiene un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando ciclopentadienilo y [2] el grupo de enlace que tiene un grupo alqueno C_3-C_{12} lateral que tiene un doble enlace $C=C$ terminal. Sorprendentemente se ha descubierto que cuando dicho metalloceno se combina con un cocatalizador opcional tal como un compuesto de organoaluminio y un activador tal como un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, la composición de catalizador resultante puede polimerizar etileno y un comonomero opcional para formar polietileno con un índice de fusión relativamente bajo usando sólo el único compuesto de metalloceno como catalizador en presencia de hidrógeno.

En un aspecto, y aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, un cocatalizador tal como compuestos de trialkilaluminio puede funcionar como agentes alquilantes y se puede usar cuando se desee, como cuando el metalloceno aún no está alquilado. Además, aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, un activador puede funcionar como un ácido de Lewis y puede interactuar con el catalizador de metalloceno para formar un complejo catiónico o un complejo catiónico incipiente, que puede funcionar como un sitio activo para la polimerización de olefinas. Los activadores pueden incluir, entre otros, un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones (activador-soporte), un aluminóxano, un compuesto de organoboro, un compuesto de borato u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos.

En la presente memoria se describe completamente el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, y también se puede hacer referencia al mismo a lo largo de esta divulgación usando términos tales como un óxido sólido que ha sido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones, un óxido sólido tratado químicamente (CTSO), un superácido sólido (SSA) o un activador-soporte, y estos términos se usan indistintamente. Los ejemplos del óxido sólido que se pueden utilizar para preparar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, entre otros, sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato de aluminio, bohemita, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesita, boria, óxido de zinc, sílice-circonia, sílice-titania, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de los aniones aceptores de electrones y de la fuente para el anión aceptor de electrones que pueden utilizarse para preparar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, entre otros, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, bisulfato, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, mesilato, tiosulfato, fluorocirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, y similares.

En la presente memoria se describen completamente cada uno de los componentes de la composición de catalizador y los procesos para preparar y usar la composición de catalizador para polimerizar olefinas. Se establecen las definiciones de los términos que se utilizan en esta divulgación.

Definiciones

Para definir más claramente los términos utilizados en la presente memoria se proporcionan las siguientes definiciones y, a menos que se indique lo contrario o que el contexto requiera lo contrario, estas definiciones son aplicables en toda esta divulgación. Si en esta divulgación se usa un término que no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición del IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª edición (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con ninguna otra divulgación o definición aplicadas en la presente memoria, o deje inhabilitada o sin definir cualquier reivindicación a la que se aplique dicha definición.

Con respecto a los términos o expresiones de transición de la reivindicación, la expresión de transición "que comprende", que es sinónima de "que incluye", "que contiene", "que tiene" o "caracterizado por", es inclusiva o abierta y no excluye elementos o etapas de método adicionales no enumerados. La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los materiales o etapas especificados y aquellos que no afectan materialmente a la o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre las reivindicaciones cerradas que están escritas en un formato "que consiste en" y las reivindicaciones completamente abiertas que están redactadas en un formato "que comprende". A falta de una indicación que señale lo contrario, describir un compuesto o composición como que "consiste esencialmente en" no debe interpretarse como "que comprende", sino que pretende describir el componente citado que incluye materiales que no alteran significativamente la composición o el método a los que se aplica el término. Por ejemplo, una materia prima que consiste esencialmente en un material A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra producida o disponible comercialmente del compuesto o la composición mencionados. Cuando una reivindicación incluye diferentes características y/o clases de características (por ejemplo, una etapa de método, características de materia prima y/o características del producto, entre otras posibilidades), las expresiones de transición que comprende, que consiste esencialmente en y que consiste en se aplican solo a la clase de característica que se utiliza y es posible que se utilicen diferentes términos o expresiones de

transición con diferentes características dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas enumeradas (y otras etapas no enumeradas) pero utilizar una preparación de composición de catalizador que consiste en etapas específicas pero que utiliza una composición de catalizador que comprende los componentes enumerados y otros componentes no enumerados. Si bien las composiciones y los métodos se describen en términos de "que comprenden" diversos componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas.

Los términos "un", "una" y "el/la" pretenden, a menos que se indique específicamente lo contrario, incluir alternativas en plural, por ejemplo al menos uno. Por ejemplo, la divulgación de "un compuesto de organoaluminio" pretende abarcar un compuesto de organoaluminio, o mezclas o combinaciones de más de un compuesto de organoaluminio, a menos que se especifique lo contrario.

Las expresiones "configurado para uso" o "adaptado para uso" y un lenguaje similar se usan en la presente memoria para reflejar que la estructura o el procedimiento particulares mencionados se usan en un sistema o proceso de polimerización de olefinas. Por ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, una estructura particular "configurada para su uso" significa que está "configurada para su uso en un sistema de reactor de polimerización de olefinas" y por lo tanto está diseñada, conformada, dispuesta, construida y/o adaptada para efectuar una polimerización de olefinas, como lo entendería el experto en la materia.

Los grupos de elementos de la tabla periódica se indican utilizando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos puede indicarse mediante un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos de los Grupos 3-12 y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

Para cualquier compuesto particular divulgado en la presente memoria, el nombre o la estructura general presentados también abarcan todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales, y estereoisómeros que puedan provenir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Adicionalmente, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o lo requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también abarca todos los isómeros, regioisómeros y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

Los grupos pueden especificarse de acuerdo con el átomo que está unido al metal o unido a otro resto químico como un sustituyente, tal como un "grupo unido a oxígeno", que también se designa como un "grupo oxígeno". Por ejemplo, un grupo unido a oxígeno incluye especies tales como hidrocarbilo (hidrocarbilo), alcóxido (-OR donde R es un grupo alquilo), arilóxido (-OAr donde Ar es un grupo arilo), o análogos sustituidos de los mismos, que funcionan como ligandos o sustituyentes en la ubicación especificada. Por lo tanto, un grupo alcóxido y un grupo arilóxido son cada uno un subgénero de un grupo hidrocarbilo (hidrocarbilo).

A menos que se especifique lo contrario, cualquier grupo que contiene carbono para el que no se especifica el número de átomos de carbono puede tener, de acuerdo con la práctica química apropiada, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 átomos de carbono, o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores. Por ejemplo, a menos que se especifique lo contrario o a menos que el contexto requiera lo contrario, cualquier grupo que contiene carbono puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono o de 1 a 5 átomos de carbono, y similares. En un aspecto, el contexto podría requerir otros intervalos o limitaciones, por ejemplo cuando el grupo que contiene carbono en cuestión es un grupo arilo o un grupo alqueno, el límite inferior de carbonos en estos grupos en cuestión es seis átomos de carbono y dos átomos de carbono, respectivamente. Además, pueden utilizarse otros identificadores o términos calificativos para indicar la presencia o ausencia de un sustituyente particular, una regioquímica y/o estereoquímica particulares, o la presencia o ausencia de una estructura o cadena principal subyacentes ramificadas, y similares.

En la presente memoria se describen varios intervalos numéricos. Además, todos los puntos finales numéricos de los intervalos descritos en la presente memoria son aproximados, a menos que se excluyan por condición.

El término "sustituido", cuando se utiliza para describir un grupo, por ejemplo cuando se refiere a un análogo

sustituido de un grupo particular, está destinado a describir cualquier resto que no es hidrógeno que sustituye formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y está destinado a no ser limitante. En la presente memoria, uno o más grupos se pueden designar como "insustituídos" o mediante términos equivalentes tales como "no sustituidos", que se refieren al grupo original en el que un resto que no es hidrógeno no sustituye a un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, "sustituido" está destinado a no ser limitante e incluye sustituyentes inorgánicos u orgánicos, como entiende la persona experta común en la técnica.

Un "grupo" químico se puede describir de acuerdo con la forma en que ese grupo se obtiene formalmente a partir de un compuesto de referencia o "precursor", por ejemplo mediante el número de átomos de hidrógeno eliminados formalmente del compuesto precursor para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o unirse a átomos metálicos. Por ejemplo, un "grupo alquilo" se puede derivar formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alcanodienilo" (también designado como un "grupo alquileo") se puede derivar formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, puede utilizarse un término más general para abarcar una variedad de grupos que se derivan formalmente eliminando cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto precursor, que en este ejemplo puede describirse como un "grupo alcano", y que abarca un "grupo alquilo", un "grupo alcanodienilo" y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, eliminados del alcano. La descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que se siguen las reglas bien conocidas de estructura y unión química cuando ese grupo se emplea como se describe. Cuando se describe un grupo como "derivado mediante", "derivado a partir de", "formado mediante" o "formado a partir de", dichos términos se utilizan en un sentido formal y no están destinados a reflejar ningún procedimiento o método sintéticos específicos, a menos que se especifique lo contrario o que el contexto requiera lo contrario.

El término "hidrocarburo", siempre que se use en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que únicamente contiene carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo).

La expresión grupo "hidrocarbilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por IUPAC: un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que contiene únicamente carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, toliilo, propenilo, ciclopentilo y similares. El término "hidrocarbilenilo" también se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por IUPAC: un grupo "hidrocarbilenilo" se refiere a un grupo divalente formado mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo o un hidrocarburo sustituido, cuyas valencias libres no se acoplan para formar un doble enlace. A modo de ejemplo y comparación, los ejemplos de grupos hidrocarbilo e hidrocarbilenilo incluyen, respectivamente: arilo y arileno; alquilo y alcanodiilo (o "alquileo"); cicloalquilo y cicloalcanodiilo (o "cicloalquileo"); aralquilo y aralcanodiilo (o "aralquileo"); y así sucesivamente. Por ejemplo se usa un grupo "arileno" de acuerdo con la definición de IUPAC para hacer referencia a un grupo bivalente derivado de arenos mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono en el anillo, que también se puede designar como un grupo "arenodiilo". Los ejemplos de grupos hidrocarbilenilo incluyen, entre otros: 1,2-fenileno; 1,3-fenileno; 1,2-propandiilo; 1,3-propandiilo; 1,2-etandiilo; 1,4-butandiilo; 2,3-butandiilo; y metileno ($-\text{CH}_2-$).

La expresión grupo "heterohidrocarbilo" se usa en la presente memoria para hacer referencia a un grupo univalente, que puede ser lineal, ramificado o cíclico, formado mediante la eliminación de un solo átomo de hidrógeno de [a] un heteroátomo o [b] un átomo de carbono de una molécula de "heterohidrocarburo" precursora, siendo la molécula de heterohidrocarburo una en la que al menos un átomo de carbono se sustituye por un heteroátomo. Los ejemplos de grupos "heterohidrocarbilo" formados al eliminar un solo átomo de hidrógeno de un heteroátomo de una molécula de heterohidrocarburo incluyen, por ejemplo: [1] un grupo hidrocarbiloóxido, por ejemplo un grupo alcóxido ($-\text{OR}$) tal como un grupo terc-butoóxido o arilóxido ($-\text{OAr}$) tal como un fenóxido sustituido o no sustituido formado al eliminar el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo (OH) de un alcohol precursor o una molécula de fenol; [2] un grupo hidrocarbilsulfuro, por ejemplo, un grupo alquiltiolato ($-\text{SR}$) o un grupo ariltiolato ($-\text{SAr}$) formado mediante la eliminación del átomo de hidrógeno del grupo hidrogenosulfuro ($-\text{SH}$) de un alquiltiol o ariltiol; [3] un grupo hidrocarbamilamino, por ejemplo un grupo alquilamino ($-\text{NHR}$) o un grupo arilamino ($-\text{NHar}$) formado mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno del grupo amino ($-\text{NH}_2$) de una molécula de alquilamina o arilamina; y [4] un grupo trihidrocarbilsililo tal como trialkilsililo ($-\text{SiR}_3$) o triarilsililo ($-\text{SiAr}_3$). Los ejemplos de grupos "heterohidrocarbilo" formados mediante la eliminación de un único átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de una molécula de heterohidrocarburo incluyen, por ejemplo, grupos hidrocarbilo sustituidos por heteroátomos tales como un grupo alquilo sustituido por heteroátomo tal como trimetilsililmetilo ($-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$) o metoximetilo ($-\text{CH}_2\text{OCH}_3$) o un grupo arilo sustituido por heteroátomo tal como fenilo sustituido por *p*-metoxi ($-\text{C}_6\text{H}_5\text{-}p\text{-OCH}_3$).

Un compuesto "alifático" es una clase de compuestos de carbono acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados,

excluyendo los compuestos aromáticos, por ejemplo un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un átomo de carbono de un compuesto alifático. Los compuestos alifáticos y, por lo tanto, los grupos alifáticos pueden contener uno o más grupos y/o átomos funcionales orgánicos distintos de carbono e hidrógeno.

El término "alcano", siempre que se utiliza en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a un compuesto de hidrocarburo saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). La expresión "grupo alquilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por IUPAC: un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un alcano. De manera similar, un "grupo alquileo" se refiere a un grupo formado al eliminar dos átomos de hidrógeno de un alcano (ya sea dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es una expresión general que se refiere a un grupo formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquileo" y "grupo alcano" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos, y/o pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique lo contrario. Los grupos alquilo primario, secundario y terciario se derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario o terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo se puede derivar mediante la retirada de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos de la forma RCH_2 ($R \neq H$), R_2CH ($R \neq H$) y R_3C ($R \neq H$) son grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios, respectivamente, en donde la propia R es un grupo alquilo.

La expresión grupo "carbocíclico" se usa en la presente memoria para hacer referencia a un grupo en el que un compuesto carbocíclico es el compuesto precursor, es decir, un compuesto cíclico en el que todos los miembros de anillo son átomos de carbono. El grupo carbocíclico se forma eliminando uno o más átomos de hidrógeno del compuesto carbocíclico. Por ejemplo, un grupo carbocíclico puede ser un grupo univalente formado eliminando un átomo de hidrógeno de un compuesto carbocíclico. Los ejemplos no limitantes de grupos carbocíclicos incluyen, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, naftilo y similares.

Un "cicloalcano" es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales, por ejemplo, ciclobutano. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el cicloalcano (por ejemplo, cicloalcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el cicloalcano). Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen un doble o triple enlace endocíclico se denominan cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los que tienen más de uno de estos enlaces múltiples son cicloalcadienos, cicloalcatrienos, etc. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en los cicloalquenos, cicloalcadienos, cicloalcatrienos, etc.

Un grupo "cicloalquilo" es un grupo univalente derivado de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de anillo de un cicloalcano. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Para mayor claridad, a continuación se ilustran otros ejemplos de grupos cicloalquilo que incluyen un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo.



Un "grupo cicloalcano" se refiere a un grupo general formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y siendo al menos uno de ellos un carbono de anillo) de un cicloalcano.

El término "alqueno", siempre que se utilice en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a una olefina que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. El término "alqueno" incluye alqueno cíclico o acíclico alifático, y/o lineal y ramificado a menos que se indique expresamente lo contrario. Los alquenos se pueden identificar además por la posición del doble enlace carbono-carbono. Los alquenos que tienen más de uno de estos enlaces múltiples son alcadienos, alcatrienos, etc., y pueden identificarse además por la posición del doble enlace carbono-carbono.

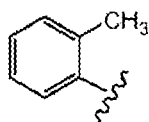
Un "grupo alqueno" es un grupo univalente derivado de un alqueno mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Por lo tanto, "grupo alqueno" incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono hibridado (olefínico) sp^2 y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono tal como un átomo de carbono hibridado sp^3 . Por ejemplo, y a menos que se especifique lo contrario, los grupos 1-propenilo (-

CH=CHCH₃), 2-propenilo [(CH₃)C=CH₂], y 3-propenilo (-CH₂CH=CH₂) están todos incluidos en la expresión "grupo alqueno". En este aspecto, el grupo 3-propenilo (-CH₂CH=CH₂) se considera un grupo alqueno que tiene un doble enlace C=C terminal, al igual que el 4-butenilo (-CH₂CH₂CH=CH₂). Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un grupo alqueno. Los grupos alqueno se pueden identificar además por la posición del doble enlace carbono-carbono. De manera similar, un grupo "cicloalqueno" es un grupo univalente derivado de un cicloalqueno mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del cicloalqueno, ya sea que ese átomo de carbono esté hibridado sp² (olefínico) o un átomo de carbono hibridado sp³.

El término "olefina" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: hidrocarburos acíclicos y cíclicos que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono aparte de los formales en compuestos aromáticos. La clase "olefinas" subsume alquenos y cicloalquenos y los polienos correspondientes. Etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-hexeno y similares son ejemplos no limitantes de olefinas. La expresión "alfa olefina" tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una olefina que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomos de carbono de la cadena contigua de átomos de carbono más larga. La expresión "alfa olefina" incluye alfa olefinas lineales y ramificadas a menos que se indique expresamente lo contrario.

Un "grupo aromático" se refiere a un grupo generalizado formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y siendo al menos uno de ellos un átomo de carbono de anillo aromático) de un compuesto aromático. Por lo tanto, un "grupo aromático", tal como se usa en la presente memoria se refiere a un grupo derivado mediante la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de un compuesto aromático, es decir, un compuesto que contiene un hidrocarburo conjugado cíclicamente que sigue la regla de Hückel (4n+2) y que contiene (4n+2) electrones pi, donde n es un número entero de 1 a aproximadamente 5. Los compuestos aromáticos, y por lo tanto los "grupos aromáticos", pueden ser monocíclicos o policíclicos a menos que se especifique lo contrario. Los compuestos aromáticos incluyen "arenos" (compuestos aromáticos de hidrocarburo) y "heteroarenos", también designados como "heterarenos" (compuestos heteroaromáticos derivados formalmente de arenos mediante sustitución de uno o más átomos de carbono metino (-C=) por heteroátomos trivalentes o divalentes, de tal manera que se mantenga el sistema de electrones pi continuo característico de sistemas aromáticos y un número de electrones pi fuera del plano correspondiente a la regla de Hückel (4n+2). Si bien los compuestos areno y los compuestos heteroareno son miembros mutuamente excluyentes del grupo de compuestos aromáticos, un compuesto que tiene tanto un grupo areno como un grupo heteroareno, ese compuesto generalmente se considera un compuesto heteroareno. Los compuestos aromáticos, arenos y heteroarenos pueden ser mono o policíclicos a menos que se especifique lo contrario. Los ejemplos de arenos incluyen, entre otros, benceno, naftaleno y tolueno, entre otros. Los ejemplos de heteroarenos incluyen, entre otros, furano, piridina y metilpiridina, entre otros. Tal como se describe en la presente memoria, el término "sustituido" se puede usar para describir un grupo aromático en donde cualquier resto que no es hidrógeno reemplaza formalmente un átomo de hidrógeno en ese grupo y se pretende que no sea limitante.

Un areno es un hidrocarburo aromático, con o sin cadenas laterales (por ejemplo benceno, tolueno o xileno, entre otros). Un "grupo arilo" es un grupo derivado de la eliminación formal de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de anillo de hidrocarburo aromático de un compuesto de areno. Un ejemplo de un "grupo arilo" es *orto*-tolilo (*o*-tolilo, cuya estructura se muestra aquí.



El areno puede contener un único anillo de hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno o tolueno), contener anillos aromáticos fusionados (por ejemplo, naftaleno o antraceno) y contener uno o más anillos aromáticos aislados unidos covalentemente mediante un enlace (por ejemplo, bifenilo) o uno o más grupos de hidrocarburo no aromático (por ejemplo, difenilmetano).

Un "compuesto heterocíclico" es un compuesto cíclico que tiene al menos dos elementos diferentes como átomos de miembro de anillo. Por ejemplo, los compuestos heterocíclicos pueden comprender anillos que contienen carbono y nitrógeno (por ejemplo, tetrahidropirrol), carbono y oxígeno (por ejemplo, tetrahidrofurano) o carbono y azufre (por ejemplo, tetrahidrotiofeno), entre otros. Los compuestos heterocíclicos y los grupos heterocíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos.

Un "grupo aralquilo" es un grupo alquilo sustituido con arilo que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo un grupo bencilo y un grupo 2-feniletilo son ejemplos de un grupo "aralquilo".

Un "haluro", también designado como un grupo "halo" o un sustituyente o grupo halógeno tiene su significado

habitual. Los ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

El término "polímero" se usa en la presente memoria de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de olefina. Un copolímero se deriva a partir de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva a partir de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados a partir de cualquier monómero de olefina y uno o más comonómeros de olefina divulgados en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. A modo de ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivarse de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante podría clasificarse como un copolímero de etileno/1-hexeno.

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por tanto, un proceso de copolimerización podría implicar poner en contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término "cocatalizador" se usa de manera general en la presente memoria para hacer referencia a compuestos tales como compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, que pueden constituir un componente de una composición de catalizador, cuando se usa, por ejemplo además de un activador-soporte. El término "cocatalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual pueda operar el compuesto. En un aspecto, un cocatalizador puede funcionar como un agente alquilante para un metaloceno, o un cocatalizador puede funcionar para transferir un ligando de hidruro al metaloceno. Por lo tanto, en un aspecto, un cocatalizador puede funcionar para proporcionar un ligando activable (por ejemplo, un alquilo o un hidruro) al metaloceno, que puede participar en la polimerización de olefinas cuando se activa. En este aspecto, y aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, se cree que cuando el propio metaloceno comprende un ligando de hidrocarbilo o hidruro activable sin entrar en contacto con un cocatalizador, se puede formar un catalizador activo sin el uso de un cocatalizador.

El término "activador", tal como se usa en la presente memoria, se refiere en general a una sustancia que es capaz de convertir un componente de metal de transición tal como un compuesto de metaloceno en un catalizador activo que puede polimerizar olefinas. En un aspecto, el compuesto de metal de transición o metaloceno puede tener un ligando activable que puede funcionar como un sitio para la polimerización de olefinas tras la activación. El término "activador" se usa independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen activadores-soportes, aluminóxanos, compuestos de organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

Las expresiones "óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones", "óxido sólido tratado químicamente", "óxido sólido tratado", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede presentar un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, tal como un anión o fuente de anión, y que se calcina. El componente de composición de catalizador designado como "activador-soporte" comprende, consiste en, o se selecciona entre un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. De este modo, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. Las expresiones "soporte" y "activador-soporte" no implican que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición de catalizador.

Un "compuesto de organoaluminio" se usa para describir cualquier compuesto que contenga un enlace de aluminio-carbono. Por lo tanto, los compuestos de organoaluminio incluyen, entre otros, compuestos de hidrocarbilo aluminio tales como compuestos de trihidrocarbilo, dihidrocarbilo o monohidrocarbiloaluminio; compuestos de haluro de hidrocarbiloaluminio; compuestos de hidrocarbiloaluminóxano; y compuestos de aluminato que contienen un enlace de aluminio-organilo tales como sales de tetrakis(p-tolil)aluminato. Un compuesto de "organoboro", un "compuesto de organozinc", un "compuesto de organomagnesio" y un "compuesto de organolitio" se usan de forma análoga para describir cualquier compuesto que contenga un enlace directo de metal-carbono entre un grupo orgánico y el metal mencionado.

Las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares no dependen del producto o la composición real resultante del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema de catalizador reivindicados, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el o los compuestos de metaloceno, cualquier monómero de olefina utilizado para

preparar una mezcla previamente en contacto, o el activador (por ejemplo, activador-soporte), después de combinar estos componentes. Por tanto, las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier o cualesquiera productos que puedan resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye los sistemas o las composiciones catalíticas tanto heterogéneos como homogéneos. Las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, se utilizan indistintamente en toda la presente divulgación.

La expresión "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede llevar a cabo mediante cualquier método apropiado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto del contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, la expresión "poner en contacto" se usa en la presente memoria para hacer referencia a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, someter a reacción, tratar o poner en contacto de alguna otra manera.

La expresión mezcla "en contacto previo" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una segunda mezcla o "en contacto posterior" de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "anión de oxoácido de azufre", en el contexto de fuentes de anión de oxoácido de azufre adecuadas que se pueden usar para preparar el óxido sólido modificado con anión de oxoácido de azufre, incluye tanto aniones de oxoácido de azufre sustituidos con haluro como aniones de oxoácido de azufre no sustituidos. Por ejemplo, la expresión "anión de oxoácido de azufre" pretende incluir, entre otros, sulfato, bisulfato, fluorosulfato, sulfonato de alquilo (por ejemplo, mesilato o metanosulfonato), sulfonato de arilo (por ejemplo, tosilato o toluenosulfonato), sulfonato de fluoroalquilo (por ejemplo, triflato o trifluorometanosulfonato), sulfonato de fluoroarilo (por ejemplo, $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$), y tiosulfato, y cualquier combinación, y de los mismos. Por ejemplo, el alquilsulfonato puede ser un alquilsulfonato $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, el arilsulfonato puede ser un arilsulfonato $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, el fluoroalquilsulfonato puede ser un fluoroalquilsulfonato $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, y el fluoroarilsulfonato puede ser un fluoroarilsulfonato $\text{C}_6\text{-C}_{14}$.

También como se usa en la presente memoria, la expresión "anión de oxoácido de fósforo" en el contexto de fuentes de aniones de oxoácido de fósforo adecuadas que se pueden usar para preparar el óxido sólido modificado con anión de oxoácido de fósforo, incluye tanto aniones de oxoácido de fósforo sustituidos con haluro como aniones de oxoácido de fósforo no sustituidos. Por ejemplo, la expresión "anión de oxoácido de fósforo" pretende incluir, entre otros, fosfato, monofluorofosfato, difluorofosfato, o aniones similares, o cualquier combinación de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, el término "fluorofosfato" o "fluorofosfatos" incluye tanto monofluorofosfato ($[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$) como difluorofosfato ($[\text{PO}_2\text{F}_2]^-$).

Composiciones de catalizador

La presente invención se refiere en general a nuevos compuestos de metalloceno, nuevos sistemas de catalizador y composiciones de catalizador que comprenden los compuestos de metalloceno, métodos para preparar las composiciones de catalizador, métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas de polímero producidas usando dichas composiciones de catalizador y artículos producidos usando estas resinas de polímero.

En un aspecto, los compuestos de metalloceno en cuestión pueden caracterizarse por una baja respuesta al hidrógeno tal que, bajo condiciones de polimerización de olefinas, pueden proporcionar LLDPE que tiene las propiedades deseadas tales como peso molecular relativamente mayor y MI bajo, y también distribuciones de pesos moleculares relativamente estrechas, incluso en presencia de hidrógeno. En otro aspecto, esta divulgación proporciona un proceso para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto al menos un monómero de olefina y una composición de catalizador que comprende al menos uno de los compuestos de metalloceno divulgados. Las composiciones de catalizador pueden comprender además un cocatalizador tal como un compuesto de organoaluminio, un activador tal como un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones (activador-soporte), o ambos.

Por consiguiente, en aspectos de esta divulgación, el metalloceno que puede producir polietileno de bajo índice de fusión puede tener la fórmula:

$(\text{X}^1)(\text{X}^2)(\text{X}^3)(\text{X}^4)\text{M}^1$, en donde

M¹ es titanio, circonio o hafnio;

5 X¹ es un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un heterohidrocarbilo C₁ a C₁₂;

X² es un ligando de ciclopentadienilo sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C₂-C₁₈ que comprende un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando de ciclopentadienilo;

10 en donde X¹ y X² están unidos por un grupo de enlace de la fórmula >ER¹R², en donde E es C o Si, R¹ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂, y R² es un grupo alqueno C₃-C₁₂ que tiene un doble enlace C=C terminal; y

15 X³ y X⁴ se seleccionan independientemente entre un haluro, hidruro, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, un grupo heterohidrocarbilo C₁-C₂₀, tetrahidroborato u OBR^A₂ u OSO₂R^A en donde R^A es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂.

Otro aspecto de esta divulgación proporciona una composición de catalizador para polimerizar olefinas, comprendiendo la composición de catalizador: (a) un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (X¹)(X²)(X³)(X⁴)M¹ tal como se ha descrito directamente más arriba; (b) opcionalmente, un cocatalizador que comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos; y (c) un activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones (activador-soporte), un compuesto de organoboro, un compuesto de organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos. También describe en un aspecto un método para preparar una composición de catalizador, comprendiendo el método poner en contacto en cualquier orden: (a) un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula: (X¹)(X²)(X³)(X⁴)M¹, tal como se ha descrito directamente más arriba; (b) opcionalmente, un cocatalizador tal como se ha descrito más arriba; y (c) un activador tal como se ha descrito más arriba. Según otro aspecto, esta divulgación proporciona además un proceso para polimerizar olefinas, comprendiendo el proceso poner en contacto al menos un monómero de olefina y una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización para formar un polímero de olefina, comprendiendo la composición de catalizador: (a) un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (X¹)(X²)(X³)(X⁴)M¹ tal como se ha descrito directamente más arriba; (b) opcionalmente, un cocatalizador que comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos; y (c) un activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones (activador-soporte), un compuesto de organoboro, un compuesto de organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos.

40 El metaloceno

Esta divulgación proporciona un compuesto de metaloceno que contiene un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido y un ligando de ciclopentadienilo que están unidos por un grupo de enlace, en donde el compuesto se caracteriza por que [1] el ligando de ciclopentadienilo está sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C₂-C₁₈ que tiene un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando ciclopentadienilo y [2] el grupo de enlace que tiene un grupo alqueno C₃-C₁₂ lateral que tiene un doble enlace C=C terminal. Aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, se cree que esta combinación de características proporciona la actividad de polimerización y las propiedades del polímero observadas. Por lo tanto, en un aspecto, el compuesto de metaloceno de esta divulgación puede tener la fórmula: (X¹)(X²)(X³)(X⁴)M¹, en donde:

50 M¹ es titanio, circonio o hafnio;

X¹ es un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un heterohidrocarbilo C₁ a C₁₂;

55 X² es un ligando de ciclopentadienilo sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C₂-C₁₈ que comprende un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando de ciclopentadienilo;

60 en donde X¹ y X² están unidos por un grupo de enlace de la fórmula >ER¹R², en donde E es C o Si, R¹ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂, y R² es un grupo alqueno C₃-C₁₂ que tiene un doble enlace C=C terminal; y

65 X³ y X⁴ se seleccionan independientemente entre un haluro, hidruro, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, un grupo heterohidrocarbilo C₁-C₂₀, tetrahidroborato, u OBR^A₂ u OSO₂R^A, en donde R^A es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂.

En esta estructura de metaloceno, M^1 puede ser Ti; alternatively, M^1 puede ser Zr; alternatively, M^1 puede ser Hf; o alternatively, M^1 puede ser Zr o Hf.

5 Tal como se ha descrito, X^1 puede ser un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, que está unido a un ligando de ciclopentadienilo. El ligando X^1 puede estar insustituido, monosustituido o disustituido, excluyendo en cada caso el grupo de enlace o puente descrito detalladamente más abajo, que une los ligandos de fluorenilo y ciclopentadienilo. En un aspecto, X^1 puede ser un ligando de fluorenilo sustituido con 2,7-dihidrocarbilo o sustituido con 2,7-diheterohidrocarbilo, en donde cada hidrocarbilo y cada heterohidrocarbilo se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un hidrocarbilo C_1 a C_8 o un heterohidrocarbilo C_1 a C_{12} o un heterohidrocarbilo C_1 a C_8 , respectivamente. En otro aspecto, X^1 puede ser un ligando de fluorenilo sustituido con 2,7-dihidrocarbilo o sustituido con 2,7-diheterohidrocarbilo, en donde cada hidrocarbilo y cada heterohidrocarbilo se seleccionan independientemente entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, terc-butilo, trimetilsililo, neopentilo o trimetilsilimetilo. Por ejemplo, X^1 puede ser un ligando de fluorenilo sustituido con 2,7-diisopropilo o sustituido con 2,7-di-t-butilo.

15 También con respecto al compuesto de metaloceno de fórmula: $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ presentado más arriba, X^2 puede ser un ligando de ciclopentadienilo sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C_2 - C_{18} que comprende un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando de ciclopentadienilo. En otro aspecto, el grupo heterohidrocarbilo C_2 - C_{18} del ligando de ciclopentadienilo X^2 puede comprender un átomo de oxígeno situado a 5 átomos del anillo ciclopentadienilo, 4 átomos del anillo ciclopentadienilo, 3 átomos del anillo ciclopentadienilo o 2 átomos del anillo ciclopentadienilo.

25 En un aspecto, el grupo heterohidrocarbilo de X^2 se puede seleccionar entre $[CH_2]_nOR^3$, en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4 y R^3 se selecciona entre un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} o un grupo heterohidrocarbilo C_1 - C_{12} . Por ejemplo, el grupo heterohidrocarbilo de X^2 se puede seleccionar entre $[CH_2]_nOCH_3$, $[CH_2]_nOCH_2CH_3$, $[CH_2]_nOC_6H_5$, $[CH_2]_nOC_6H_4-4-CH_3$, o $[CH_2]_nOC_6H_4-4-OCH_3$, en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4. Según otro aspecto, el grupo heterohidrocarbilo de X^2 se puede seleccionar entre $CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH_2OC_6H_5$, $CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$, o $CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$.

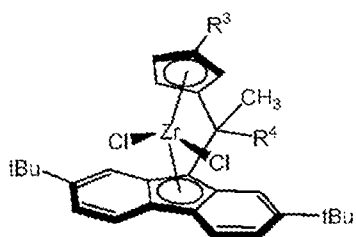
30 En otro aspecto, los ligandos X^1 y X^2 del metaloceno en cuestión se pueden unir mediante un grupo de enlace de la fórmula $>ER^1R^2$, en donde E es carbono o silicio, R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{10} , y R^2 es un grupo alqueno C_3 - C_{10} que tiene un doble enlace $C=C$ terminal. Por ejemplo, R^1 del grupo de enlace ER^1R^2 puede seleccionarse entre hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, fenilo o toliilo. En otro aspecto, R^2 del grupo de enlace ER^1R^2 se selecciona entre $-[(CH_2)_mCH=CH_2]$ en donde m es un número entero de 1 a 4.

35 Por lo tanto, un aspecto prevé que el grupo de enlace ER^1R^2 se pueda seleccionar entre $>CH[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>C(CH_3)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>C(C_6H_5)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>SiH[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>Si[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>CH[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>C(CH_3)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>C(C_6H_5)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>SiH[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, o $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_3CH=CH_2]$. En otro aspecto, el grupo de enlace de la fórmula ER^1R^2 se puede seleccionar entre $>C(CH_3)[(CH_2)_2CH=CH_2]$ o $>C(CH_3)[(CH_2)_3CH=CH_2]$.

45 Como entiende el experto habitual, en un aspecto, los ligandos X^3 y X^4 del metaloceno se pueden seleccionar entre ligandos que son capaces de interactuar con un activador tal como un óxido sólido tratado químicamente o aluminóxano para formar un complejo catiónico o complejo catiónico incipiente, que puede activar el metaloceno hacia la polimerización de olefinas. En otro aspecto, los ligandos X^3 y X^4 del metaloceno en cuestión se pueden seleccionar entre ligandos que pueden iniciar la polimerización de olefinas sin ninguna alquilación o tratamiento adicional del metaloceno, cuando están en contacto con un activador tal como un óxido sólido tratado químicamente o aluminóxano. En otro aspecto, los ligandos X^3 y X^4 del metaloceno se pueden seleccionar entre ligandos que pueden ser reemplazados por un ligando que puede funcionar para iniciar la polimerización de olefinas tal como un alquilo o un ligando de hidruro, cuando se pone en contacto con un activador como un óxido sólido tratado químicamente o aluminóxano. Por ejemplo, aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, X^3 y X^4 pueden ser ligandos de haluro, que se cree que son capaces de interactuar con un activador para formar un complejo catiónico o un complejo catiónico incipiente, y que pueden ser reemplazados por un ligando de alquilo o hidruro, o que son capaces de cumplir ambas funciones.

50 En un aspecto, X^3 y X^4 se pueden seleccionar independientemente entre F, Cl, Br, un hidruro, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , o un grupo trihidrocarbilsililo en donde cada hidrocarbilo es independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} . Según otro aspecto, X^3 y X^4 se pueden seleccionar independientemente entre Cl, hidruro o metilo. En un aspecto, X^3 y X^4 son convenientemente ligandos de cloruro que se derivan del material de partida tal como $ZrCl_4$, y el dicloruro de metaloceno se usa en presencia de un cocatalizador tal como un compuesto de trialkilaluminio, que en presencia de un activador forma la composición de catalizador.

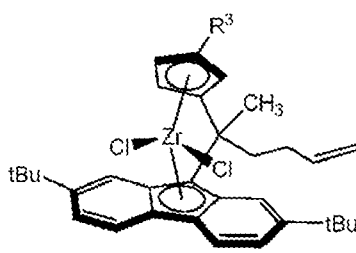
65 En un aspecto de esta divulgación, el compuesto de metaloceno se puede seleccionar de los siguientes compuestos:



, en donde

- 5 R^3 se selecciona entre $[CH_2]_nOCH_3$, $[CH_2]_nOCH_2CH_3$, $[CH_2]_nOC_6H_5$, $[CH_2]_nOC_6H_4-4-CH_3$, o $[CH_2]_nOC_6H_4-4-OCH_3$, en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4, y R^4 se selecciona entre $-[(CH_2)_mCH=CH_2]$, en donde m es un número entero de 1 a 4.

En otro aspecto más, el compuesto de metaloceno se puede seleccionar entre los siguientes compuestos:

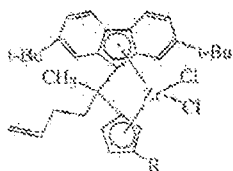


10

en donde

- 15 R^3 se selecciona entre $[CH_2]_nOCH_3$ o $[CH_2]_nOC_6H_5$, en donde n se selecciona entre un número entero de 2 a 4.

En otro aspecto, el metaloceno se puede seleccionar entre



20

en donde

- 25 R se puede seleccionar entre $[CH_2]_nOCH_3$, $[CH_2]_nOCH_2CH_3$, $[CH_2]_nOC_6H_5$, $[CH_2]_nOC_6H_4-4-CH_3$, o $[CH_2]_nOC_6H_4-4-OCH_3$, en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4. Según otro aspecto, R se puede seleccionar entre $CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH_2OC_6H_5$, $CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, o $CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$.

El cocatalizador

- 30 Un aspecto de esta divulgación proporciona una composición de catalizador y un proceso para producir una composición de polímero de olefina, en donde la composición de catalizador y el proceso pueden utilizar un cocatalizador. En algunos aspectos, el cocatalizador puede ser opcional. Aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, se cree que en algunas realizaciones, por ejemplo cuando un metaloceno comprende un ligando tal como un ligando alquilo, puede no ser necesario un cocatalizador. Es decir, cuando el producto de
- 35 contacto del metaloceno y un activador pueden iniciar la polimerización de olefinas sin ninguna alquilación o tratamiento adicional del metaloceno. Sin embargo, incluso en casos en los que la actividad de polimerización puede iniciarse sin la adición de un cocatalizador como un componente de la composición de catalizador, puede ser deseable incluir un cocatalizador en la composición de catalizador.
- 40 Un aspecto de esta divulgación proporciona una composición de catalizador para polimerizar olefinas y un proceso para polimerizar olefinas usando una composición de catalizador, que comprende poner en contacto al menos una olefina y una composición de catalizador, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno y opcionalmente un cocatalizador. En cualquier realización proporcionada aquí, la composición de catalizador puede comprender además un activador, tal como un óxido
- 45 sólido tratado con un anión aceptor de electrones, un compuesto de organoboro, un compuesto de

organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, por ejemplo, el cocatalizador puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el cocatalizador puede comprender o se puede seleccionar entre un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de cocatalizadores incluyen, entre otros:

- a) $M^3(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$, en donde M^3 es boro o aluminio y n es de 1 a 3, ambos inclusive;
- b) $M^4(X^{10})_n(X^{11})_{2-n}$, en donde M^4 es magnesio o zinc y n es de 1 a 2, ambos inclusive; y/o
- c) M^5X^{10} , en donde M^5 es Li;

en donde

- i) X^{10} es independientemente hidruro o un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; y
- ii) X^{11} es independientemente un haluro, un hidruro, un hidrocarbilo C_1 a C_{20} , o un hidrocarbilo óxido C_1 a C_{20} .

Por ejemplo, el cocatalizador puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en o seleccionarse entre un compuesto de organoaluminio que tiene una fórmula $Al(X^{12})_s(X^{13})_{3-s}$, en donde X^{12} es independientemente un hidrocarbilo C_1 a C_{12} , X^{13} es independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarbilo óxido C_1 a C_{12} , y s es un número entero de 1 a 3 (ambos inclusive).

En un aspecto, el cocatalizador puede comprender o se puede seleccionar entre un compuesto de organoaluminio, en donde el compuesto de organoaluminio puede comprender, puede consistir esencialmente en, o puede seleccionarse entre trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el cocatalizador puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre trietilaluminio, triisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos.

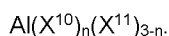
En otro aspecto, la composición de catalizador y/o la mezcla de reacción para preparar y usar la composición de catalizador pueden estar sustancialmente libres de compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de los mismos. Es decir, "sustancialmente libre" se usa para indicar que ninguno de los compuestos mencionados se añade intencionalmente a la composición de catalizador o al sistema de reacción. En otro aspecto, la composición de catalizador y/o la mezcla de reacción para preparar y usar la composición de catalizador pueden estar sustancialmente libres de compuestos de aluminóxano, lo que significa que no hay aluminóxano ni reactivos que formen aluminóxano en presencia de un compuesto de hidrocarbilo aluminio (tal como agua) añadidos intencionalmente a la composición de catalizador.

Más abajo se describen con mayor detalle compuestos que pueden constituir un cocatalizador.

Compuestos de organoaluminio

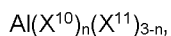
Un aspecto de esta divulgación proporciona una composición de catalizador y un proceso para producir una composición de polímero de olefina, en donde la composición de catalizador y el proceso pueden utilizar un cocatalizador tal como un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto de cualquier realización proporcionada aquí, la composición de catalizador puede comprender, ya sea en combinación con el óxido sólido tratado químicamente o cualquier otro activador o solo, al menos un compuesto de organoaluminio.

Los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en la composición de catalizador de esta divulgación incluyen, entre otros, compuestos que tienen la fórmula:



En una realización, cada X^{10} puede ser independientemente un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un arilo C_6 a C_{20} ; alternativamente, un arilo C_6 a C_{10} ; alternativamente, un alquilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un alquilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un alquilo C_1 a C_5 . En una realización, cada X^{11} puede ser independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarbilo óxido C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un hidrocarbilo óxido C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un arilóxido C_6 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un arilóxido C_6 a C_{10} ; alternativamente, un

haluro, un hidruro o un alcóxido C_1 a C_{20} ; alternatively, un haluro, un hidruro o un alcóxido C_1 a C_{10} ; alternatively, un haluro, un hidruro o un alcóxido C_1 a C_5 . En una realización, n puede ser un número (entero o no) de 1 a 3, ambos inclusive. En otro aspecto y en cualquier realización, los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en la composición de catalizador de esta divulgación incluyen, entre otros, compuestos que tienen la fórmula:



en donde

X^{10} puede ser un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

X^{11} se puede seleccionar entre alcóxido o arilóxido, teniendo cualquiera de ellos de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y

n puede ser un número (entero o no) de 1 a 3, ambos inclusive.

Por ejemplo, X^{10} se puede seleccionar independientemente entre un hidrocarbilo C_1 a C_{12} , X^{11} se puede seleccionar independientemente entre un haluro, un hidruro o un hidrocarbóxido C_1 a C_{12} , y s puede ser un número entero de 1 a 3 (ambos inclusive).

En un aspecto de la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$, X^{10} puede ser un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. En la presente memoria se describen ejemplos de grupo alquilo X^{10} que se pueden utilizar para describir los compuestos de alquil aluminio sin limitación. En un aspecto, X^{11} se puede seleccionar independientemente entre fluoro o cloro. En otro aspecto más, X^{11} puede ser cloro.

En la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$, n puede ser un número (entero o no) de 1 a 3, ambos inclusive, y típicamente n es 2 o s es 3. El valor de n no está limitado a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de agrupación de organoaluminio.

En general, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que se pueden utilizar en esta divulgación incluyen, entre otros, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialkilaluminio, compuestos de dihaluro de alquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialkilaluminio, compuestos de hidruro de dialkilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que son útiles en esta divulgación incluyen, entre otros: trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), dicloruro de etilaluminio, tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC), y combinaciones de los mismos.

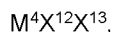
En un aspecto, la presente divulgación prevé el contacto previo del compuesto de metaloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla en contacto previo, antes de poner en contacto esta mezcla en contacto previo con el activador-soporte de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio puede agregarse a la mezcla en contacto previo y otra parte del compuesto de organoaluminio puede agregarse a la mezcla en contacto posterior preparada cuando la mezcla en contacto previo se puede poner en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio se puede usar para preparar el catalizador en la etapa de contacto previo o de contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes de catalizador pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

Además se puede usar más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de contacto previo o en la etapa de contacto posterior. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas de contacto previo como en las mezclas de contacto posterior, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen cantidades totales de compuestos de organoaluminio independientemente de si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos utilizados en esta divulgación.

En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, la relación molar del compuesto de organoaluminio al compuesto de metaloceno puede ser de 0,001:1 a 100.000:1. Alternativamente y en cualquier realización, la relación molar del compuesto de organoaluminio al compuesto de metaloceno puede ser de 0,01:1 a 10.000:1; alternatively de 0,1:1 a 100:1; alternatively, de 0,5:1 a 10:1; o alternatively, de 0,2:1 a 5:1.

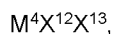
Compuestos de organozinc y organomagnesio

En un aspecto, el cocatalizador de esta divulgación puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en o seleccionarse entre un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio o una combinación de los mismos. Los compuestos de organozinc y compuestos de organomagnesio que se pueden usar en la composición de catalizador de esta divulgación incluyen, entre otros, compuestos que tienen la fórmula:



en donde M^4 es magnesio o zinc. En una realización, cada X^{12} es independientemente un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un arilo C_6 a C_{20} ; alternativamente, un arilo C_6 a C_{10} ; alternativamente, un alquilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un alquilo C_1 a C_{10} ; o, alternativamente, un alquilo C_1 a C_5 . En una realización, cada X^{13} es independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un arilo C_6 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un arilo C_6 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un alquilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un alquilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un alquilo C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un hidrocarbóxido C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un hidrocarbóxido C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un arilóxido C_6 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un arilóxido C_6 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un alcóxido C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un alcóxido C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un haluro, un hidruro o un alcóxido C_1 a C_5 .

En otro aspecto y en cualquier realización descrita, la composición de catalizador puede comprender además un cocatalizador de organozinc u organomagnesio, seleccionado entre un compuesto con la siguiente fórmula:



en donde:

M^4 es Zn o Mg;

X^{12} es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y

X^{13} se selecciona entre un hidrocarbilo, un alcóxido o un arilóxido que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro o hidruro.

En otro aspecto, y en las diversas realizaciones de esta divulgación, los compuestos de organozinc útiles pueden seleccionarse o, alternativamente, pueden comprender dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsililmetil)zinc y similares, incluyendo cualquier combinación de los mismos; alternativamente, dimetilzinc; alternativamente, dietilzinc; alternativamente, dipropilzinc; alternativamente, dibutilzinc; alternativamente, dineopentilzinc; o alternativamente, di(trimetilsililmetil)zinc.

En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, la relación molar del compuesto de organozinc al compuesto de metaloceno puede ser de 0,001:1 a 100.000:1. Alternativamente y en cualquier realización, la relación molar del compuesto de organozinc al compuesto de metaloceno puede ser de 0,01:1 a 10.000:1; alternativamente de 0,1:1 a 100:1; alternativamente, de 0,5:1 a 10:1; o alternativamente, de 0,2:1 a 5:1.

Activadores

Los activadores según esta divulgación pueden comprender, consistir en, consistir esencialmente en, o seleccionarse independientemente entre un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, un compuesto de organoboro, un borato o un compuesto de organoborato, un compuesto ionizante iónico, un compuesto de aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos.

Activador-soporte (óxido sólidos tratados químicamente)

El activador-soporte que se usa en los procesos y la composición de catalizador puede comprender, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones, también designado como un "óxido sólido tratado químicamente". Es decir, se puede usar cualquier óxido sólido o combinación de óxidos sólidos descritos en la presente memoria que hayan sido puestos en contacto y/o tratados químicamente con cualquier anión aceptor de electrones o combinaciones de aniones aceptores de electrones descritos en la presente memoria. Cada uno de estos componentes se describe con mayor detalle más abajo. Generalmente, los ejemplos de óxido sólido que se pueden usar en esta divulgación incluyen, entre otros, sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato de aluminio, sílice-circonia, sílice-titania, o cualquier combinación de los mismos, y similares. Generalmente, los ejemplos de aniones aceptores de electrones que se pueden usar de acuerdo con esta divulgación incluyen, entre otros, fluoruro, cloruro, fosfato, triflato, sulfato, bisulfato y similares. Por lo tanto, para preparar el óxido sólido tratado

químicamente se utilizan fuentes de estos aniones.

Según otro aspecto, en los procesos o la composición de catalizador divulgada en la presente memoria, el óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones puede comprender, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre al menos un óxido sólido tratado con al menos dos aniones aceptores de electrones, y los al menos dos aniones aceptores de electrones pueden comprender, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato, o triflato y fosfato.

En un aspecto, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones puede comprender un óxido sólido modificado con anión de oxoácido de azufre, un óxido sólido modificado con anión de oxoácido de fósforo, o un óxido sólido modificado con ion haluro. En otro aspecto, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones se puede generar mediante tratamiento de un óxido sólido con un ácido o una sal de un anión aceptor de electrones. En un aspecto, después del tratamiento del óxido sólido con el ácido o la sal de un anión aceptor de electrones, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones se puede secar y calcinar.

Aunque más abajo se exponen detalles adicionales de un óxido sólido tratado químicamente, en general se puede utilizar una amplia gama de óxidos sólidos y fuentes de aniones aceptores de electrones para preparar el óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, en diversos aspectos: 1) el óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones puede tener un área superficial de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g, un volumen de poros de aproximadamente 0,25 ml/g a aproximadamente 3,0 ml/g, y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros; 2) el óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones puede tener un volumen de poro de aproximadamente 0,5 ml/g a aproximadamente 2,5 ml/g; y/o el óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones puede tener un área superficial de aproximadamente 150 m²/g a aproximadamente 700 m²/g.

La expresión "óxido sólido tratado químicamente" se usa indistintamente con "activador-soporte" y expresiones similares tales como "óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones", "óxido sólido tratado" o "superácido sólido", que también se designa como "SSA". Aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede servir como un activador-soporte ácido. En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente normalmente se puede usar en combinación con un cocatalizador tal como un compuesto de organoaluminio o un agente activador o agente alquilante similar. En otro aspecto, el compuesto de metaloceno puede ser "preactivado", por ejemplo, siendo alquilado antes de su uso en la composición de catalizador, antes de poner en contacto el óxido sólido tratado químicamente.

En un aspecto de esta divulgación, la composición de catalizador puede comprender al menos un óxido sólido tratado químicamente que comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones, en donde el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracterice por una alta área superficial, y el anión aceptor de electrones puede comprender cualquier anión que aumente la acidez del óxido sólido en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones.

En otro aspecto de esta divulgación, la composición de catalizador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde: el óxido sólido comprende, consiste en, consiste esencialmente en, o se selecciona entre sílice, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, calcia, óxido de zinc, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, sílice-titania, sílice-circonia, sílice-magnesia, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, fosfato de aluminio, aluminofosfato, aluminofosfato-sílice, aluminato de magnesio, titania-circonia, boehmita, heteropolitungstatos, óxidos mixtos de los mismos, una arcilla con pilares tal como una montmorillonita con pilares, o cualquier combinación de los mismos.

Según otro aspecto, la composición de catalizador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde el anión aceptor de electrones comprende o se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, bisulfato, fluorosulfato, fosfato, fluorofosfato, triflato, mesilato, tosilato, tiosulfato, alquilsulfonato C₁-C₁₀, arilsulfonato C₆-C₁₄, trifluoroacetato, fluoroborato, fluorocirconato, fluorotitanato, o cualquier combinación de los mismos.

En este aspecto, el activador-soporte puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

a) el óxido sólido comprende, consiste en, consiste esencialmente en, o se selecciona entre sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, un óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

b) el anión aceptor de electrones comprende, consiste en, consiste esencialmente en, o se selecciona entre

sulfato, bisulfato, fluorosulfato, fosfato, fluorofosfatos, fluoruro o cloruro.

En otro aspecto, la composición de catalizador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde: el óxido sólido se selecciona entre sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, titanía, circonia, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto más, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones puede comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos dos aniones aceptores de electrones, y en donde los al menos dos aniones aceptores de electrones comprenden fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato, o triflato y fosfato, o cualquier combinación de dos aniones aceptores de electrones o fuentes de aniones aceptores de electrones descritos en la presente memoria.

Según otro aspecto, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones se puede generar mediante tratamiento de un óxido sólido con ácido sulfúrico, ion sulfato, ion bisulfato, ácido fluorosulfúrico, ion fluorosulfato, ácido fosfórico, ion fosfato, ácido fluorofosfórico, ion monofluorofosfato, ácido triflórico (trifluorometanosulfónico), ion triflato (trifluorometanosulfonato), ácido metanosulfónico, ion mesilato (metanosulfonato), ácido toluenosulfónico, ion tosilato (toluenosulfonato), ion tiosulfato, ácido alquilsulfónico C₁-C₁₀, ion alquilsulfonato C₁-C₁₀, ácido arilsulfónico C₆-C₁₄, ion arilsulfonato C₆-C₁₄, ion fluoruro, ion cloruro, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones comprende un óxido sólido sulfatado, un óxido sólido bisulfatado (sulfatado con hidrógeno), un óxido sólido fluorosulfatado, un óxido sólido fosfatado, un óxido sólido fluorofosfatado, un óxido sólido de fluoruro o un óxido sólido de cloruro.

En un aspecto, diversos ejemplos de un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones (u "óxido sólido tratado químicamente" o CTSO) que pueden usarse pueden comprender, pueden consistir esencialmente en, o se pueden seleccionar entre alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice clorada, alúmina revestida de sílice bromada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, una arcilla con pilares tal como una montmorillonita con pilares tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato, alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro, o cualquier combinación de estos activadores-soportes.

Según un aspecto, el anión aceptor de electrones puede comprender o puede seleccionarse entre un óxido sólido modificado con anión oxoácido de azufre generado por tratamiento con ácido sulfúrico o tratamiento con ion sulfato. En otro aspecto, el anión aceptor de electrones comprende o se selecciona entre un óxido sólido modificado con anión oxoácido de fósforo generado mediante tratamiento con ácido fosfórico o tratamiento con ion fosfato. El óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones puede incluir cualquier óxido sólido o combinaciones de óxidos sólidos descritos en la presente memoria, tratados con cualquier anión aceptor de electrones o combinaciones de aniones aceptores de electrones descritos en la presente memoria. Además, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones se puede producir mediante un proceso que comprende poner en contacto cualquier óxido sólido adecuado y cualquier óxido sólido adecuado con un anión aceptor de electrones para proporcionar una mezcla, y al mismo tiempo y/o posteriormente secar y/o calcinar la mezcla.

Además, en otro aspecto más, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender además un metal o un ion metálico seleccionado entre zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o combinaciones de los mismos. Por lo tanto, en otro aspecto y en cualquier realización de esta divulgación, por ejemplo el óxido sólido tratado químicamente se puede seleccionar entre cualquier óxido sólido tratado químicamente divulgado en la presente memoria, que puede comprender además un metal o ion metálico seleccionado entre zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el activador-soporte puede comprender, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice clorada, alúmina revestida de sílice bromada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos, que además puede comprender un metal o ion metálico seleccionado entre zinc, níquel, vanadio, estaño, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, los óxidos sólidos tratados químicamente que comprenden además un metal o ion metálico pueden comprender, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre alúmina fluorada impregnada de zinc o titanio, alúmina clorada impregnada de zinc o titanio, alúmina bromada impregnada de zinc o titanio, alúmina sulfatada impregnada de zinc o titanio, sílice-alúmina fluorada impregnada de zinc o titanio, sílice-alúmina clorada impregnada de zinc o titanio, sílice-alúmina bromada impregnada de zinc o titanio, sílice-alúmina sulfatada impregnada de zinc o titanio, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc

- bromado, aluminato de zinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, los óxidos sólidos tratados químicamente que comprenden además un metal o ion metálico pueden comprender, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre sílice-circonia fluorada impregnada de zinc o titanio, sílice-circonia clorada impregnada de zinc o titanio, sílice-circonia bromada impregnada de zinc o titanio, sílice-circonia sulfatada impregnada de zinc o titanio, alúmina revestida de sílice fluorada impregnada de zinc o titanio, alúmina revestida de sílice clorada impregnada de zinc o titanio, alúmina revestida de sílice clorada impregnada de zinc o titanio, alúmina revestida de sílice bromada impregnada de titanio, alúmina revestida de sílice sulfatada impregnada de zinc o titanio, o cualquier combinación de las mismas.
- En otro aspecto y en cualquier realización de esta divulgación, el óxido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de aniones aceptores de electrones. El compuesto de óxido sólido y la fuente de aniones aceptores de electrones se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar en cualquier combinación para describir adicionalmente el óxido sólido tratado químicamente que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de aniones aceptores de electrones. Es decir, el óxido sólido tratado químicamente se proporciona al poner en contacto o tratar el óxido sólido con la fuente de aniones aceptores de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido puede comprender o, alternativamente, seleccionarse entre un óxido inorgánico. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de entrar en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. El producto en contacto se puede calentar durante o después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. En otro aspecto, el activador-soporte puede comprender el producto de contacto de al menos un óxido sólido calcinado y al menos una fuente de aniones aceptores de electrones.
- Aunque no se pretende estar limitado por ninguna teoría, el óxido sólido tratado químicamente, también designado como activador-soporte, muestra una acidez aumentada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Si bien el óxido sólido tratado químicamente puede activar el compuesto de metaloceno en ausencia de activadores adicionales, en la composición de catalizador se pueden utilizar activadores adicionales. A modo de ejemplo, puede ser útil incluir un compuesto de organoaluminio en la composición de catalizador junto con el o los compuestos de metaloceno y el óxido sólido tratado químicamente. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad aumentada de la composición de catalizador en conjunto, en comparación con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente.
- En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de esta divulgación puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con un metal. Por lo tanto, el óxido sólido de esta divulgación abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido y son abarcados por esta divulgación. El material de óxido inorgánico sólido, el material de óxido mixto, la combinación de materiales de óxido inorgánico, el componente aceptor de electrones y el metal opcional se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar en cualquier combinación para describir con mayor detalle el óxido sólido tratado químicamente.
- En otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de esta divulgación puede comprender un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que presenta un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, normalmente un anión aceptor de electrones, para formar un activador-soporte. Aunque no se pretende estar limitado por las siguientes afirmaciones, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, en un aspecto, el activador-soporte presenta una acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambas cosas. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados químicamente y no tratados consiste en comparar las actividades de oligomerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.
- En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre los Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre los elementos lantánidos o actínidos; alternativamente, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre los Grupos 4, 5, 6, 12, 13 o 14 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre los elementos lantánidos. (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11ª ed., John Wiley & Sons; 1995;

Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; y Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley-Interscience, 1999.) Normalmente, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr; alternativamente, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre Al, B, Si, Ti, P, Zn o Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden utilizar en el óxido sólido tratado químicamente de la presente divulgación incluyen, entre otros, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , Na_2O , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , K_2O , CaO , La_2O_3 , Ce_2O_3 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos, óxidos mixtos de los mismos, y cualquier combinación de los mismos. Alternativamente, los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden utilizar en el óxido sólido tratado químicamente de la presente divulgación incluyen, entre otros, Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos, por ejemplo sílice-alúmina. Alternativamente, los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden utilizar en el óxido sólido tratado químicamente de la presente divulgación incluyen, entre otros, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente divulgación incluyen, entre otros, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonia, zeolitas, muchos minerales arcillosos, alúmina-titanía, alúmina-circonia, aluminato de zinc y similares; alternativamente, los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente divulgación incluyen, entre otros, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonia, alúmina-titanía, alúmina-circonia, aluminato de zinc y similares; alternativamente, los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente divulgación incluyen, entre otros, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonia, alúmina-titanía y similares.

En un aspecto de esta divulgación, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido puede tratarse químicamente con un ion metálico si así se desea, y luego calcinarse para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado de metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de aniones aceptores de electrones se ponen en contacto y se calinan simultáneamente. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, incluye, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Normalmente, siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico, si está presente, puede calcinarse.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido es cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento. En un aspecto, el componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil, que pueda servir como fuente o precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Generalmente, son particularmente útiles fluoruro, fuentes de fluoruro, cloruro, bisulfato, sulfato y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, en la presente divulgación también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuentes para estos aniones aceptores de electrones.

Cuando el componente aceptor de electrones puede comprender una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse entre cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, entre otros, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, entre otros, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$, y similares; alternativamente, amonio; alternativamente, trialquil amonio; alternativamente, tetraalquil amonio; alternativamente, tetraalquil fosfonio; o alternativamente, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$.

Además se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido simultánea o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez del óxido sólido tratado químicamente deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta divulgación consiste en emplear dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto independientes. Por

lo tanto, un ejemplo de un proceso de este tipo mediante el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina, la primera mezcla calcinada se pone después en contacto con un

- 5 segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcar dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y el segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.
- 10 En un aspecto de la divulgación, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un proceso que comprende:

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y

15 2) calcar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

En otro aspecto de esta divulgación, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se produce mediante un proceso que comprende:

20 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y

25 2) calcar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y

30 4) calcar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. Por lo tanto, el activador-soporte de óxido sólido a veces se designa simplemente como compuesto de óxido sólido tratado.

Otro aspecto más de esta divulgación consiste en producir o formar el óxido sólido tratado químicamente poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

En un aspecto de esta divulgación, una vez que el óxido sólido ha sido tratado y secado, puede calcinarse posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se realiza en atmósfera ambiente; 40 alternativamente, en una atmósfera ambiente seca. El óxido sólido se puede calcar a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C; alternativamente, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C; alternativamente, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C; o alternativamente, de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 550 °C. El período de tiempo durante el cual el óxido sólido se mantiene a la temperatura de calcinación puede ser de aproximadamente 1 minuto a 45 aproximadamente 100 horas; alternativamente, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas; alternativamente, de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas; o, alternativamente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas.

Además, durante la calcinación se puede emplear cualquier atmósfera ambiente adecuada. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la divulgación, el componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, y en otro aspecto más, mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.

En otro aspecto más, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 100 a 60 aproximadamente 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g, y en otro aspecto más, de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

Según otro aspecto, el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones tiene cualquiera de las siguientes propiedades: a) un área superficial de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g; 65 b) un volumen de poros de aproximadamente 0,25 ml/g a aproximadamente 3,0 ml/g; c) un tamaño de partícula

medio de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros; o d) cualquier combinación de los mismos.

En lo que respecta a las fuentes de los aniones aceptores de electrones, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro o ion sulfato u otros aniones aceptores de electrones, opcionalmente tratados con un ion metálico, si así se desea, y luego calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido en partículas. Por tanto, en la presente memoria se hace referencia a la fuente del ion sulfato (designado como agente sulfatante), la fuente de ion cloruro (designado como agente clorador), la fuente de ion fluoruro (designado como agente fluorante) y similares, utilizados para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente.

En un aspecto de esta divulgación, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas, por lo que se añade una fuente de ion fluoruro al óxido mediante tratamiento con un agente fluorante. En otro aspecto más, el ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo, entre otros, los alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes que pueden ser utilizados en esta divulgación incluyen, entre otros, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos; alternatively, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, como agente fluorante se puede usar bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

En otro aspecto de la presente divulgación, el óxido sólido se puede tratar con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente fluorante capaz de entrar en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes anteriormente descritos, se pueden usar agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la divulgación pueden incluir, entre otros, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio flúor con el óxido sólido si se flúora durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede consistir en vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De modo similar, en otro aspecto de esta divulgación, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas, por lo que se añade una fuente de ion cloruro al óxido mediante tratamiento con un agente clorante. El ion cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. En otro aspecto de la presente divulgación, el óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente clorante que pueda servir como una fuente de cloruro y de entrar en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la divulgación incluyen, entre otros, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También se pueden usar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante consiste en vaporizar un agente clorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En un aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido generalmente es de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 50 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina o alúmina revestida de sílice, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 25 % en peso, y en otro aspecto, de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 20 % en peso. Una vez impregnado con un haluro, el óxido de haluro puede secarse mediante cualquier método conocido en la técnica, incluyendo, entre otros, filtración por aspiración seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

En un aspecto se puede utilizar sílice-alúmina o alúmina revestida de sílice como el material de óxido sólido. La sílice-alúmina o alúmina revestida de sílice utilizada para preparar el óxido sólido tratado puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y en otro aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina o alúmina revestida de sílice pueden tener un área superficial mayor que aproximadamente 100 m²/g. En un aspecto, el área superficial es mayor que aproximadamente 250 m²/g, y en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente 350 m²/g. Generalmente, la sílice-

alúmina o alúmina revestida de sílice de esta divulgación tiene un contenido de alúmina de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 %. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina o alúmina revestida de sílice puede ser de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 %, y en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina o alúmina revestida de sílice puede ser de aproximadamente el 8 % a aproximadamente el 30 % de alúmina en peso. En otro aspecto más, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina, sílice-alúmina, o alúmina revestida de sílice en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse adicionalmente con un ion metálico si así se desea, de modo que el óxido sulfatado calcinado puede comprender un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En un aspecto de esta divulgación, la alúmina sulfatada se forma mediante un proceso en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo seleccionada entre, entre otros, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. En un aspecto, este proceso puede realizarse formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, al que se le ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, entre otros, los alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

En un aspecto de la divulgación, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es generalmente de aproximadamente 0,5 partes en peso a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. En otro aspecto, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es generalmente de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y en otro aspecto más, de aproximadamente 5 partes en peso a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica, incluyendo, entre otros, filtración por aspiración seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además se puede usar método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o un compuesto que contiene metal, incluye, entre otros, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla en contacto de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones y el ion metálico normalmente se calcina. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal metálica o el compuesto que contiene metal pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

En un aspecto, el compuesto de metaloceno o la combinación de compuestos de metaloceno se pueden poner en contacto previamente con una olefina y/o un cocatalizador tal como un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el óxido sólido tratado químicamente. Una vez que la mezcla en contacto previo del compuesto de metaloceno, olefina y/o compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, la composición que comprende además el óxido sólido tratado químicamente se designa como la mezcla "en contacto posterior". Se puede dejar que la mezcla en contacto posterior permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

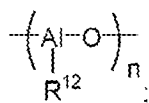
Se han notificado varios procesos para preparar soportes de activador de óxido sólido que se pueden emplear en esta divulgación. Por ejemplo, las Patentes de EE. UU. N.º 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,750,302, 6,831,141, 6,936,667, 6,992,032, 7,601,665, 7,026,494, 7,148,298, 7,470,758, 7,517,939, 7,576,163, 7,294,599, 7,629,284, 7,501,372, 7,041,617, 7,226,886, 7,199,073, 7,312,283, 7,619,047, y la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º 2010/0076167, describen métodos de este tipo.

55 *Compuestos de aluminóxano*

En otro aspecto de cualquier realización proporcionada aquí, la composición de catalizador puede comprender, ya sea en combinación con el óxido sólido tratado químicamente o cualquier otro activador o solo, al menos un aluminóxano. En otro aspecto, las composiciones de catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden carecer de aluminóxano. Los aluminóxanos también se designan como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio), organoaluminóxanos, o alumóxanos.

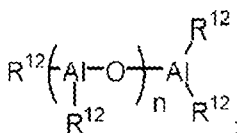
Los compuestos de aluminóxano que se pueden usar en la composición de catalizador de esta divulgación incluyen, entre otros, compuestos oligoméricos. Los compuestos de aluminóxano oligoméricos pueden comprender estructuras lineales, estructuras cíclicas, o estructuras de jaula, o mezclas de las tres. Esta

divulgación abarca aluminóxanos oligoméricos, ya sean compuestos oligoméricos o poliméricos, tienen la fórmula unitaria repetitiva:



5

en donde R^{12} es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10. Esta divulgación también abarca aluminosiloxanos lineales que tienen la fórmula:



10

en donde R^{12} es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 50.

Además, los aluminóxanos también pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3m}$, en donde m es 3 o 4 y α es $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo de alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo puente; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Los aluminóxanos que pueden servir como activadores en esta divulgación generalmente están representados por fórmulas tales como $(\text{R}^{12}-\text{Al}-\text{O})_n$, $\text{R}^{12}(\text{R}^{12}-\text{Al}-\text{O})_n \text{Al}(\text{R}^{12})_2$, y similares, en donde el grupo R^{12} es típicamente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, en donde n representa típicamente un número entero de 1 a aproximadamente 50. En una realización, los compuestos de aluminosiloxano de esta divulgación incluyen, entre otros, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, metilaluminóxano modificado (MMAO) tal como un metil aluminóxano modificado con isobutilo, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, t-butil aluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o combinaciones de los mismos.

Aunque los organoaluminóxanos con diferentes tipos de grupos "R" tales como R^{12} están abarcados por la presente divulgación, el metil aluminóxano (MAO), el etil aluminóxano o el isobutil aluminóxano son activadores de aluminóxano típicos utilizados en las composiciones de catalizador de esta divulgación. Estos aluminóxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se designan como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También entra dentro del alcance de la divulgación el uso de un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la Patente de EE. UU. N.º 4,794,096.

La presente divulgación contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxano $(\text{R}^{12}-\text{Al}-\text{O})_n$ y $\text{R}^{12}(\text{R}^{12}-\text{Al}-\text{O})_n \text{Al}(\text{R}^{12})_2$, y preferiblemente n es al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, almacene y use el organoaluminóxano, el valor de n puede ser variable dentro de una única muestra de aluminóxano, y dicha combinación de organoaluminóxanos está incluida en los métodos y composiciones de la presente divulgación.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. En las Patentes de EE. UU. N.º 3,242,099 y 4,808,561 se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminóxano es el siguiente. Por ejemplo, agua disuelta en un disolvente orgánico inerte se puede someter a reacción con un compuesto de aluminio alquilo, tal como AlR_3 para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende estar limitado por esta declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$ tanto lineales como cíclicas, estando ambas abarcadas por esta divulgación. Alternativamente se pueden preparar organoaluminóxanos sometiendo a reacción un compuesto de aluminio alquilo, tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Los otros componentes de catalizador se pueden poner en contacto con el aluminóxano en un disolvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, productos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera se puede recoger mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo, entre otros, filtración, o la composición de catalizador se puede introducir en el reactor de

oligomerización sin aislarla.

Compuestos de organoboro y organoborato

- 5 En otro aspecto de cualquier realización proporcionada aquí, la composición de catalizador puede comprender, ya sea en combinación con el óxido sólido tratado químicamente o cualquier otro activador o solo, al menos un organoboro, borato, o compuesto de organoborato como activador. En otro aspecto, las composiciones de catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden carecer de un compuesto de organoboro, borato u organoborato.

10

Los compuestos de organoboro que se pueden usar en la composición de catalizador de esta divulgación son variados. En un aspecto, el compuesto de organoboro puede comprender compuestos de boro neutros, sales de borato o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta divulgación pueden comprender un compuesto de fluoroorgano boro, un compuesto de fluoroorgano borato, o una combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato conocido en la técnica. La expresión compuesto de fluoroorgano boro tiene su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La expresión compuesto de fluoroorgano borato también tiene su significado habitual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto fluoroorgano boro de la forma $[catión]^+[BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, los compuestos de fluoroorgano boro y fluoroorgano borato generalmente se designan colectivamente como compuestos de organoboro, o con cualquier nombre según lo requiera el contexto.

15

20

25

30

Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato que se pueden usar como activadores en la presente divulgación incluyen, entre otros, boratos de arilo fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos; alternativamente, tetrakis-(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio; alternativamente, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio; alternativamente, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio; alternativamente, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio; o alternativamente, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro que se pueden usar como activadores en la presente divulgación pueden incluir, entre otros, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

35

40

45

50

Aunque no se pretende estar limitado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, pueden formar aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, tal como se describe en la Patente de EE. UU. 5,919,983.

Generalmente, en esta divulgación se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, la relación molar del compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno puede ser de 0,001:1 a 100.000:1. Alternativamente y en cualquier realización, la relación molar del compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno puede ser de 0,01:1 a 10.000:1; alternativamente de 0,1:1 a 100:1; alternativamente, de 0,5:1 a 10:1; o alternativamente, de 0,2:1 a 5:1. Normalmente, la cantidad del compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usado como activador para los compuestos de metaloceno puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por moles totales de compuesto de metaloceno empleado. En un aspecto, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usado como activador para el o los compuestos de metaloceno está en un intervalo de aproximadamente 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro por moles totales del compuesto o los compuestos de metaloceno.

Compuestos iónicos ionizantes

- 55 En otro aspecto de cualquier realización proporcionada aquí, la composición de catalizador puede comprender, ya sea en combinación con el óxido sólido tratado químicamente o cualquier otro activador o solo, al menos un compuesto iónico ionizante. En otro aspecto, las composiciones de catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden carecer de compuesto iónico ionizante. En las Patentes de EE. UU. Números 5,576,259 y 5,807,938 se describen ejemplos de compuestos iónicos ionizantes.

60

65

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para mejorar la actividad de la composición de catalizador. Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el complejo de metaloceno y convertir el complejo de metaloceno en un complejo de metaloceno catiónico o un compuesto de metaloceno que es un catión incipiente. De nuevo, aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo al menos parcialmente un ligando aniónico tal como un cloruro o alcóxido del compuesto o los compuestos de metaloceno. Sin embargo, el compuesto

iónico ionizante puede ser un activador independientemente de si ioniza el o los compuestos de metalloceno, extrae un ligando aniónico de modo que forme un par de iones, debilita el enlace de ligando aniónico en el compuesto de metalloceno, simplemente se coordina con el ligando aniónico, o cualquier otro mecanismo mediante el cual pueda tener lugar la activación.

5

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo los compuestos de metalloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador en su conjunto, en comparación con una composición de catalizador que no contiene ningún compuesto iónico ionizante. Además, tampoco es necesario que el compuesto iónico ionizante active diferentes compuestos de metalloceno en la misma medida.

10

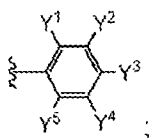
En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el compuesto iónico ionizante puede tener la fórmula:

15 $[Q]^+[M^Z Z_4]^-$

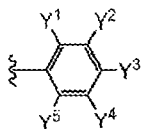
En una realización, Q se selecciona entre $[NR^A R^B R^C R^D]^+$, $[CR^E R^F R^G]^+$, $[C_7H_7]^+$, Li^+ , Na^+ , y K^+ ; alternativamente, $[NR^A R^B R^C R^D]^+$; alternativamente, $[CR^E R^F R^G]^+$; alternativamente, $[C_7H_7]^+$; alternativamente, Li^+ ; alternativamente, Na^+ ; alternativamente, K^+ . En una realización, R^A , R^B , y R^C se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno y un hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno y un arilo C_6 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno y un arilo C_6 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno y un alquilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno y un alquilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente, hidrógeno y un alquilo C_1 a C_5 . En una realización, R^D se selecciona entre hidrógeno, un haluro y un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un arilo C_6 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un arilo C_6 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un alquilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un alquilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente, hidrógeno, un haluro y un alquilo C_1 a C_5 . En una realización, R^E , R^F y R^G se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un haluro y un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un arilo C_6 a C_{20} ; o alternativamente, hidrógeno, un haluro y un arilo C_6 a C_{10} . En algunas realizaciones, Q puede ser un trialquil amonio o una dialquilarilamina (por ejemplo, dimetil anilinio); alternativamente, trifenilcarbenio o trifenil carbenio sustituido; alternativamente, tropilio o un tropilio sustituido; alternativamente, un trialquil amonio; alternativamente, una dialquilarilamina (por ejemplo, dimetil anilinio); alternativamente, un trifenilcarbenio; o alternativamente, tropilio. En otras realizaciones, Q puede ser tri(n-butil)amonio, *N,N*-dimetilanilinio, trifenilcarbenio, tropilio, litio, sodio y potasio; alternativamente, tri(n-butil)amonio y *N,N*-dimetilanilinio; alternativamente, trifenilcarbenio, tropilio; o alternativamente, litio, sodio y potasio. En una realización, M^Z es B o Al; alternativamente, B; o alternativamente, Al. En una realización, Z se selecciona independientemente entre haluro y

35

40



alternativamente, haluro; o alternativamente



45

En una realización, Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 e Y^5 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un haluro, un hidrocarbilo C_1 a C_{20} , un hidrocarboxi C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, un hidrocarbilo C_1 a C_{10} , un hidrocarboxi C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, un arilo C_6 a C_{20} , un alquilo C_1 a C_{20} , un arilóxido C_6 a C_{20} , un alcóxido C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, un arilo C_6 a C_{10} , un alquilo C_1 a C_{10} , un arilóxido C_6 a C_{10} , un alcóxido C_1 a C_{10} ; o alternativamente, hidrógeno, un haluro, un alquilo C_1 a C_5 , un alcóxido C_1 a C_5 . En algunas realizaciones, Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 e Y^5 se pueden seleccionar independientemente entre fenilo, p-tolilo, m-tolilo, 2,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, pentafluorofenilo y 3,5-bis(trifluorometil)fenilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, p-tolilo; alternativamente, m-tolilo; alternativamente, 2,4-dimetilfenilo; alternativamente, 3,5-dimetilfenilo; alternativamente, pentafluorofenilo; o alternativamente, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo. En algunas realizaciones, cualquier hidrocarbilo, arilo, alquilo, hidrocarbóxido, arilóxido o alcóxido puede estar sustituido con uno o más de haluro, alquilo C_1 a C_5 , alquilo C_1 a C_5 sustituido con haluro, alcóxido C_1 a C_5 , o un grupo alcóxido C_1 a C_5 sustituido con haluro. En la presente memoria se describen haluro, hidrocarbilo, arilo, alquilo, hidrocarbóxido y alcóxido particulares y éstos se

50

55

pueden utilizar sin limitación para proporcionar un compuesto iónico ionizante particular que tiene la fórmula $[Q]^+ [M^6Z_4]^-$.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, entre otros, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, o tetrakis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio; alternatively, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, o tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, o tetrafluoroborato de litio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrakis(fenil)borato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, o tetrafluoroborato de sodio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, o tetrafluoroborato de potasio; alternatively, tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)aluminato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)aluminato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de *N,N*-dimetilanilinio, o tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de *N,N*-dimetilanilinio; alternatively, tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, o tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio; alternatively, tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, o tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, o tetrafluoroaluminato de litio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, o tetrafluoroaluminato de sodio; o alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis(fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio. En algunas realizaciones, el compuesto iónico ionizante puede ser tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, o tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, o tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio.

Alternatively y en algunas realizaciones, el compuesto iónico ionizante puede ser tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, o tetrakis(m-tolil)aluminato de litio; alternatively, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; alternatively, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio; alternatively, tetrakis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio; alternatively, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio; alternatively, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio; o alternatively, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio. En otras realizaciones, el compuesto ionizante puede ser una combinación de cualquier compuesto ionizante mencionado en la presente memoria. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante no se limita a los mismos en la presente divulgación.

En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, la relación molar del compuesto iónico ionizante al compuesto de metaloceno puede ser de 0,001:1 a 100.000:1. Alternatively y en cualquier realización, la relación molar del compuesto iónico ionizante al compuesto de metaloceno puede ser

de 0,01:1 a 10.000:1; alternatively de 0,1:1 a 100:1; alternatively, de 0,5:1 a 10:1; o alternatively, de 0,2:1 a 5:1.

Diluyente

5

En un aspecto, el proceso de polimerización y el método para preparar una composición de catalizador se pueden llevar a cabo usando un diluyente o vehículo para los componentes de la composición de catalizador. Por lo tanto, se proporciona un proceso para polimerizar olefinas, una composición de catalizador o un método para preparar una composición de catalizador según uno cualquiera de los aspectos descritos en la presente memoria, en donde la composición de catalizador comprende además un diluyente o en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto los elementos citados en un diluyente.

10

Según un aspecto, el diluyente puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre cualquier disolvente no prótico adecuado, o cualquier disolvente no prótico descrito en la presente memoria. Por ejemplo, en un aspecto, el diluyente puede comprender cualquier disolvente no coordinante adecuado, tal como los disolventes de hidrocarburo descritos en la presente memoria.

15

Por ejemplo, el diluyente puede comprender cualquier disolvente de hidrocarburo alifático adecuado, o cualquier disolvente de hidrocarburo alifático descrito en la presente memoria. En un aspecto, el diluyente puede comprender, consistir en, consistir esencialmente en, o seleccionarse entre al menos un monómero de olefina en el caso de polimerizaciones en masa, propano, butanos (por ejemplo, n-butano, iso-butano), pentanos (por ejemplo, n-pentano, iso-pentano), hexanos, heptanos, octanos, éter de petróleo, nafta ligera, nafta pesada y similares, o cualquier combinación de los mismos.

20

En otro aspecto, el diluyente puede comprender cualquier disolvente de hidrocarburo aromático adecuado, o cualquier disolvente de hidrocarburo aromático descrito en la presente memoria, por ejemplo, benceno, xileno, tolueno y similares.

25

El término "disolvente", tal como se usa en la presente memoria, no implica que todos o cualquiera de los componentes de la composición de catalizador sean solubles, sino que más bien "disolvente" se usa indistintamente con el término "vehículo" o "diluyente". El experto apreciará que no todos los compuestos de metaloceno, cocatalizadores y activadores pueden ser altamente estables en todos los diluyentes descritos en la presente memoria, y no se pretende reflejar que este sea el caso.

30

Procesos de polimerización

35

En un aspecto, esta divulgación abarca un proceso para polimerizar olefinas poniendo en contacto al menos un monómero de olefina y una composición de catalizador en condiciones de polimerización para formar un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende los compuestos de metaloceno, los cocatalizadores opcionales tales como un compuesto de organoaluminio, y activador tal como un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones tal como se describe en la presente memoria. En un aspecto, la etapa de contacto puede comprender poner en contacto los componentes mencionados en el siguiente orden:

40

a) el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, opcionalmente puesto en contacto con un diluyente, y que constituye una primera composición, se pone en contacto con:

45

b) el cocatalizador, formando una segunda composición, que se pone en contacto con:

c) el compuesto de metaloceno.

50

Según un aspecto, las etapas de contacto y el proceso de polimerización se pueden realizar en una suspensión de hidrocarburo. El al menos un monómero de olefina puede comprender etileno o etileno en combinación con un comonómero de olefina seleccionado entre propileno, buteno (por ejemplo, 1-buteno), penteno, hexeno (por ejemplo, 1-hexeno), hepteno, octeno (por ejemplo, 1-octeno), estireno y similares. Además, el proceso de polimerización puede comprender además una etapa consistente en controlar la concentración de al menos un componente de la mezcla de reacción, al menos un producto de reacción de eliminación o una combinación de los mismos.

55

Los ejemplos útiles del método de polimerización incluyen un proceso mediante el cual al menos un monómero de olefina y la composición de catalizador pueden ponerse en contacto bajo una cualquiera o cualquier combinación de más de una de las siguientes condiciones:

60

a) la relación molar del cocatalizador al compuesto o los compuestos de metaloceno es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 500:1;

65

b) la relación en peso del activador-soporte al compuesto o los compuestos de metaloceno es de

aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1.000:1; y/o

c) la relación en peso del al menos un monómero de olefina al compuesto o los compuestos de metaloceno es de aproximadamente 1.000:1 a aproximadamente 100.000.000:1.

5

En otro aspecto, por ejemplo, el al menos un monómero de olefina y la composición de catalizador se pueden poner en contacto bajo una cualquiera o cualquier combinación de más de una de las siguientes condiciones:

10

a) el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio y la relación molar del cocatalizador al compuesto o los compuestos de metaloceno es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 500:1;

15

b) el activador-soporte comprende una sílice-alúmina fluorada o una alúmina revestida de sílice fluorada y la relación en peso del activador-soporte al compuesto o los compuestos de metaloceno es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1.000:1; y/o

20

c) la relación en peso del al menos un monómero de olefina al compuesto o los compuestos de metaloceno es de aproximadamente 1.000:1 a aproximadamente 100.000.000:1.

Según otro aspecto, las condiciones de polimerización pueden incluir una cualquiera o cualquier combinación de más de una de las siguientes condiciones:

25

a) un intervalo de temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 160 °C;

b) una presión parcial del monómero de olefina que comprende etileno de aproximadamente 15 psi a aproximadamente 1500 psi; y/o

c) un tiempo de la etapa de contacto de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas.

30

En otro aspecto, en donde al menos un monómero de olefina y la composición de catalizador se pueden poner en contacto en cualquiera de las siguientes condiciones, o la polimerización se puede llevar a cabo en cualquiera de las siguientes condiciones:

35

a) la relación molar del cocatalizador al metaloceno es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 500:1;

b) la relación en peso del activador-soporte al metaloceno es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1.000:1; y/o

40

c) la relación en peso del al menos un monómero de olefina al metaloceno es de aproximadamente 1.000:1 a aproximadamente 100.000.000:1; o

d) cualquier combinación de los mismos.

45

El proceso de polimerización no se limita a un diseño o método de reactor específico. Por ejemplo, el proceso para polimerizar olefinas se puede llevar a cabo en un sistema de reactor de polimerización que comprende un reactor discontinuo, un reactor en suspensión, un reactor en suspensión en bucle, un reactor en fase gaseosa, un reactor en solución, un reactor de alta presión, un reactor tubular, un reactor autoclave, un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), o una combinación de los mismos. Un reactor en suspensión en bucle puede resultar particularmente útil. Además, la polimerización se puede llevar a cabo en un sistema de reactor de polimerización que comprende un único reactor o se puede llevar a cabo en un sistema de reactor de polimerización que comprende dos o más reactores.

50

55

Por ejemplo, en un aspecto, las condiciones de polimerización adecuadas para formar un polietileno pueden comprender una temperatura de reacción de polimerización de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 160 °C y una presión de reacción de aproximadamente 100 psig a aproximadamente 1000 psig (aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6,9 MPa). Alternativamente, la temperatura de la reacción de polimerización puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 160 °C y una presión de reacción de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 1000 psig. En otro aspecto no se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización. En otro aspecto se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización cuando se desea.

60

65

En un aspecto, las condiciones de polimerización pueden comprender poner en contacto la composición de catalizador con al menos un monómero de olefina en presencia de un diluyente seleccionado entre al menos un monómero de olefina en el caso de polimerizaciones en masa, propano, butanos (por ejemplo, n-butano, iso-butano), pentanos (por ejemplo, n-pentano, iso-pentano), hexanos, heptanos, octanos, éter de petróleo, nafta ligera, nafta pesada y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, las condiciones de polimerización pueden comprender poner en contacto la composición de catalizador con al menos un

monómero de olefina en presencia de un diluyente seleccionado entre cualquier disolvente de hidrocarburo aromático adecuado, o cualquier disolvente de hidrocarburo aromático descrito en la presente memoria, por ejemplo benceno, xileno, tolueno y similares.

- 5 Las condiciones de polimerización también pueden comprender una copolimerización de etileno con un comonómero o más de un comonómero tal como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, el monómero de olefina puede comprender además al menos un comonómero de olefina C_3 a C_{20} . En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender además al menos un comonómero de olefina, en donde el comonómero comprende, consiste esencialmente en o se selecciona entre propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-
- 10 metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o combinaciones de los mismos.

- La divulgación también proporciona, en un aspecto, un proceso para polimerizar una olefina en donde la etapa de proporcionar una composición de catalizador comprende además proporcionar el producto de contacto en un disolvente. Es decir, la etapa de poner en contacto los componentes de la composición de catalizador se puede llevar a cabo, y normalmente se lleva a cabo, en un disolvente o una combinación de disolventes. Además se puede utilizar cualquier orden de contacto de los componentes. Por ejemplo, el cocatalizador se puede poner en contacto en un disolvente antes del contacto con el compuesto o los compuestos de metaloceno. En otro aspecto, el cocatalizador, el activador tal como un activador-soporte y el al menos un monómero de olefina que comprende etileno se pueden poner en contacto en un disolvente antes del contacto con el compuesto o los compuestos de metaloceno. Según otros aspectos, el cocatalizador y el compuesto de metaloceno se pueden poner en contacto en un disolvente en presencia o ausencia del al menos un monómero de olefina que comprende etileno, antes del contacto con el activador-soporte. Otro aspecto prevé que el activador-soporte y el compuesto de metaloceno se pueden poner en contacto en un disolvente en presencia o ausencia del al menos un monómero de olefina que comprende etileno, antes del contacto con el cocatalizador.
- 15
- 20
- 25

- Según un aspecto, el proceso de polimerización se puede llevar a cabo en un reactor tubular, en condiciones de polimerización adecuadas. En otro aspecto, el proceso de polimerización se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), en condiciones de polimerización adecuadas.
- 30

- En algunos aspectos, una composición de catalizador preparada según esta divulgación se puede caracterizar por una actividad de activador-soporte total en un rango de aproximadamente 20 g/g•h (gramos de polietileno por gramo de activador-soporte por hora) a aproximadamente 10.000 g/g•h. En otros aspectos, una composición de catalizador preparada según esta divulgación se puede caracterizar por una actividad de metaloceno total en un rango de aproximadamente 10.000 g/g•h (gramos de polietileno por gramo de metaloceno por hora) a aproximadamente 2.000.000 g/g•h.
- 35

40 Propiedades del polímero

- En un aspecto, el polietileno (PE) preparado mediante el proceso descrito en la presente memoria se puede caracterizar por un peso molecular medio en número (M_n) en un intervalo de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 250.000 g/mol, de aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 200.000 g/mol, o de aproximadamente 30.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol. El PE preparado mediante el proceso descrito en la presente memoria se puede caracterizar por un peso molecular medio en peso (M_w) en un intervalo de aproximadamente 40.000 g/mol a aproximadamente 500.000 g/mol, de aproximadamente 60.000 g/mol a aproximadamente 450.000 g/mol, o de aproximadamente 75.000 g/mol a aproximadamente 400.000 g/mol.
- 45
- 50

- En otro aspecto, el polietileno (PE) preparado mediante el proceso descrito en la presente memoria se puede caracterizar por una densidad del polímero de olefina en un intervalo de aproximadamente 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,960 g/cm³, o de aproximadamente 0,92 g/cm³ a aproximadamente 0,95 g/cm³. El PE preparado mediante este proceso también se puede caracterizar por un índice de fusión (MI) en un intervalo de aproximadamente 0 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min, de aproximadamente 0,1 g/10 min a aproximadamente 5 g/10 min, o de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 5 g/10 min.
- 55

Artículos

- Esta divulgación también proporciona, en un aspecto, un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero de olefina, en donde el método puede comprender
- 60

a) realizar el proceso de polimerización de olefinas según cualquier proceso descrito en la presente memoria; y

65

b) producir el artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina mediante cualquier técnica descrita

en la presente memoria.

En otro ejemplo, el artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina que se puede fabricar puede consistir, por ejemplo, en una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente para envasado de alimentos, una preforma de recipiente, un artículo para servicio alimentario, un depósito de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, un tubo, una lámina o cinta, o un juguete.

La presente divulgación se ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, las síntesis y preparaciones descritas en los mismos se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y normalmente se secaron antes de su uso. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

Ejemplos

Consideraciones generales

A menos que se indique lo contrario, todas las manipulaciones usando reactivos sensibles al aire se realizaron bajo técnicas estándar de línea Schlenk o de caja seca. Éter anhidro (éter dietílico), heptano y tolueno se rociaron con nitrógeno y se almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å antes de su uso. Todos los reactivos se adquirieron en Aldrich Chemical Company y se utilizaron tal como se recibieron, a menos que se especifique lo contrario. Los disolventes deuterados C_6D_6 , CD_2Cl_2 y $CDCl_3$ (Cambridge Isotope Laboratories) se desgaseificaron y almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å en una caja seca antes de su uso.

Caracterización del polímero

Las propiedades de la resina incluyen distribución de pesos moleculares (MWD), ramificación de cadena corta (SCB), densidad, peso molecular medio en peso (M_w), peso molecular medio en número (M_n), índice de polidispersidad ("PDI", M_w/M_n), y similares.

El índice de fusión (MI, g/10 min o dg/min) se midió midiendo la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,210 cm (0,0825 pulgadas) de diámetro según se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C, con un peso de 2160 gramos. El Índice de Fusión con Carga Alta (HMLI, dg/min) se midió midiendo la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,210 cm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se sometió a una fuerza de 21,6 kg a 190 °C de acuerdo con ASTM D1238.

La densidad se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con las normas ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, an Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145 °C. El caudal de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se ajustó a 1 ml/min, y las concentraciones de la solución de polímero estaban en el intervalo de 0,5 a 1,0 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de las muestras se efectuó a 150 °C durante teóricamente 4 horas, con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a viales de muestra para inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 400 µl. Se utilizó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares utilizando una resina de polietileno HDPE de Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como patrón. La tabla integral del patrón se predeterminó en un experimento independiente con SEC-MALS. M_n es el peso molecular medio en número, M_w es el peso molecular medio en peso, M_z es el peso molecular medio z y M_p es el peso molecular máximo (la ubicación, en peso molecular, del punto máximo de la curva de distribución de pesos moleculares). El parámetro IB se determinó a partir de la curva de distribución de pesos moleculares (es decir, una gráfica de $dW/d(\log M)$ vs. $\log M$; normalizado a un área bajo la curva), y se define como $1/[dW/d(\log M)]_{MAX}$.

Las caracterizaciones reológicas en masa fundida se llevaron a cabo tal como se indica a continuación. Las mediciones de cizalladura oscilatoria para deformaciones pequeñas (menos del 10 %) se llevaron a cabo en un reómetro Anton Paar MCR usando geometría de placas paralelas. Todas las pruebas reológicas se llevaron a cabo a 190 °C. Luego, se ajustaron mediante curva los datos de viscosidad compleja $[\eta^*]$ frente a la frecuencia (ω) usando el modelo empírico de tres parámetros modificados de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad a cizalladura nula - η_0 , el tiempo de relajación viscoso característico - τ_n , y el parámetro de amplitud, α (parámetro CY-a). El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es tal como se indica a continuación:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^\alpha]^{(1-n)/\alpha}}$$

en donde:

5

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizalladura compleja;

η_0 = viscosidad a cizalladura nula;

10

τ_η = tiempo de relajación viscosa ($\tau_\eta(\eta)$);

α = parámetro "amplitud" (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada en 2/11; y

15

ω = frecuencia angular de deformación de cizalladura oscilatoria.

Los detalles de la importancia y la interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987).

20

Preparación de activador-soporte

25

Se prepararon activadores-soportes de alúmina revestida de sílice fluorada (mullitas) de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W. R. Grace & Company bajo la denominación «Alumina A» y con una superficie de 300 m²/g, un volumen de poro de 1,3 ml/g, y un tamaño medio de partícula de 100 micrómetros. La alúmina se calcinó primero en aire seco a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol para alcanzar el 25 % en peso de SiO₂. Después del secado, la alúmina revestida de sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina revestida de sílice fluorada (7 % en peso de F) se preparó mediante impregnación de la alúmina revestida de sílice calcinada con una disolución de biftuoruro de amonio en metanol, secado y a continuación calcinación durante 3 horas a 600 °C en aire seco. Posteriormente, la alúmina revestida de sílice fluorada (mullita) se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

35

Procedimiento de preparación de ligando

40

Un matraz de 250 ml se cargó con 0,0375 moles de 2,7-di-terc-butilfluoreno y 100 ml de éter dietílico. A temperatura ambiente, se añadieron 0,0375 moles de n-BuLi (2,5 M, en heptano) durante 30 minutos. Después de agitar la mezcla resultante durante la noche a temperatura ambiente, se añadieron 0,0375 moles de fulveno (6,6-dimetilfulveno o 6-butenil-6-metilfulveno) a -30 °C. Después de agitar esta mezcla durante la noche a temperatura ambiente, se añadieron 0,0375 mol de BrR (R = CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂OC₆H₅, CH₂CH₂CH₂CH₂OCH₃, o CH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅) a -30 °C. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y después se enfrió en un baño de hielo. Al matraz se le añadieron 100 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio. La solución se extrajo con éter dietílico, los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron sobre sulfato de magnesio y los volátiles se eliminaron en un evaporador rotatorio. El sólido blanco o amarillo claro resultante se lavó con metanol y se secó al vacío (rendimiento del 55 al 85%).

45

50

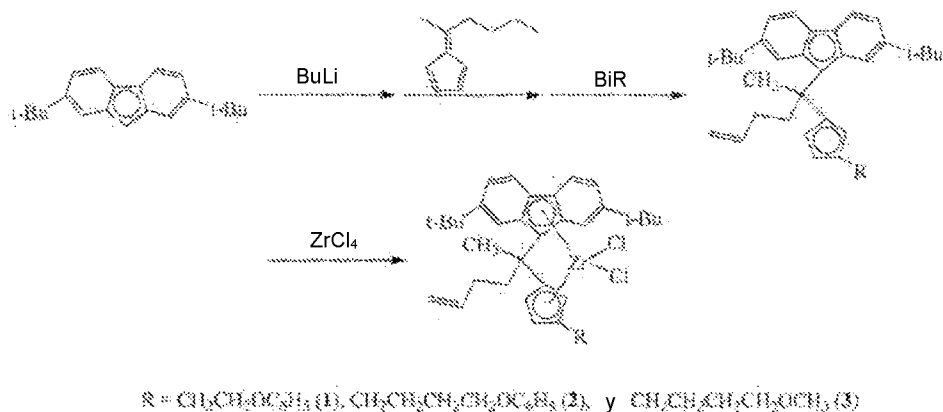
Procedimiento de preparación de compuestos de metalloceno

55

El procedimiento de preparación de metalloceno se resume en el Esquema 1. Un matraz de 250 ml se cargó con 0,00375 moles del ligando preparado como se ha descrito más arriba y 150 ml de éter dietílico. A temperatura ambiente, se añadieron 0,0075 moles de n-BuLi (1,6 M, en heptano) durante 30 minutos. Después de agitar esta mezcla durante la noche a temperatura ambiente, se añadieron 0,00375 moles de ZrCl₄ a -30 °C. Después, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Los volátiles de esta mezcla se eliminaron *al vacío*, el residuo se disolvió en tolueno y la mezcla se filtró para eliminar LiCl. La solución se concentró *al vacío*, y se añadió pentano provocando la precipitación de un sólido. El sólido se recogió mediante filtración, se lavó varias veces con pentano y se secó *al vacío* (35-65 % de rendimiento).

60

Esquema 1



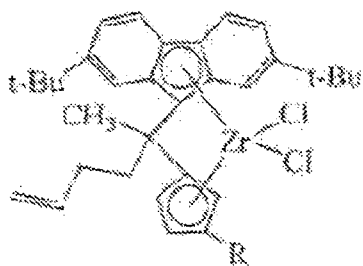
Procedimiento de polimerización

- 5 Todos los procedimientos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 3,79 l (un galón). En todos los procedimientos se usó isobutano (aproximadamente 2 l). Se preparó una solución de metalloceno del compuesto de metalloceno con puente deseado a una concentración de aproximadamente 1 mg/ml en tolueno. Una porción de 0,8 ml de triisobutilaluminio (1,0 M en heptano), aproximadamente 100 mg de mullita (alúmina revestida de sílice fluorada) y 1,0 ml o 0,5 ml de solución de metalloceno se agregaron en
- 10 ese orden a través de un puerto de carga, mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. Se cerró el puerto de carga y se añadió isobutano. El contenido del reactor se agitó y calentó a la temperatura de funcionamiento deseada, y luego se introdujeron en el reactor 1-hexeno y etileno/H₂. Se alimentó etileno según demanda para mantener la presión objetivo. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el procedimiento mediante un sistema automático de calentamiento y enfriamiento. Una vez finalizado el proceso
- 15 de polimerización se cerraron las alimentaciones y el reactor se ventiló y se enfrió a condiciones ambientales. La pelusa de polímero resultante se retiró y se secó al vacío a 50 °C.

Las Tablas 1 a 4 resumen las condiciones de cada proceso de polimerización usando compuestos de metalloceno 1 (Tabla 1), 2 (Tabla 2), 3 (Tabla 3) y 5 (Tabla 4) de acuerdo con el procedimiento de polimerización general arriba descrito. Las Tablas 5 a 8 resumen las propiedades de las resinas generadas de acuerdo con

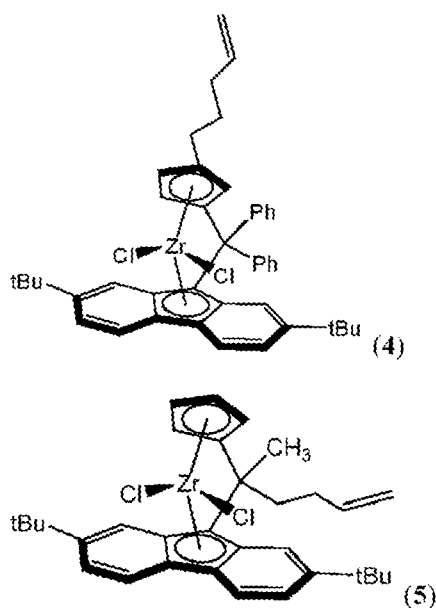
20 las condiciones establecidas en las Tablas 1 a 4, respectivamente, es decir, usando compuestos de metalloceno 1 (Tabla 5), 2 (Tabla 6), 3 (Tabla 7), y 5 (Tabla 8). Finalmente, la Tabla 9 establece una comparación de la distribución de pesos moleculares (MWD) entre resinas fabricadas con metalloceno 1 y metalloceno 4.

- 25 En las tablas de datos, los compuestos de metalloceno 1, 2, y 3 se prepararon tal como se ha descrito más arriba y se usaron en estudios de polimerización.



- 30 $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ (1);
- $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ (2); y
- 35 $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (3).

Los metallocenos comparativos utilizados en los estudios de polimerización se muestran más abajo como compuestos de metalloceno 4 y 5.



- 5 En las tablas se utilizan las siguientes abreviaturas: Met, metaloceno; TIBA, triisobutil aluminio; C_2^- , etileno; H_2 , hidrógeno; Temp, temperatura; C_6^- , 1-hexeno; mullita, alúmina revestida de sílice fluorada; PE, polietileno; MI, índice de fusión; HLMI, índice de fusión de carga alta; Mn, peso molecular medio en número; Mw, peso molecular medio en peso; Mz, z peso molecular medio; Mw/Mn, distribución de pesos moleculares o polidispersidad; Eta-0 (η_0), viscosidad de cizalladura nulo; y Tau-eta (Tau(η) o τ_n), tiempo de relajación viscosa.

10

Tabla 1. Evaluación del metaloceno 1

Ejemplo	Met (mg)	TIBA (ml)	C_2^- (psi)	H_2 (ppm)	Temp ($^{\circ}C$)	Tiempo (min)	C_6^- (g)	mullita (g)	PE (g)
1	1	0,5	403	0	90	30	0	0,206	276
2	1	0,5	403	100	90	30	0	0,102	87
3	1	0,5	403	150	90	30	0	0,075	75
4	1	0,5	403	200	90	30	0	0,1	117
5	1	0,5	403	250	90	30	0	0,103	80
6	1	0,5	320	150	80	30	5	0,101	39
7	1	0,5	320	150	80	30	25	0,101	96
8	1	0,5	320	150	80	30	35	0,1	100
9	1	0,8	320	250	80	30	40	0,095	116
10	1	0,8	320	200	80	30	30	0,093	160
11	1,5	0,8	320	275	80	30	38	0,135	168
12	1,5	0,8	320	300	80	30	35	0,12	137
13	1,5	0,8	320	350	80	30	35	0,142	128
14	1,5	0,8	320	400	80	30	35	0,14	142
15	1,5	0,8	320	250	80	30	0	0,143	136
16	1,5	0,8	320	300	80	30	0	0,121	121
17	1,5	0,8	320	350	80	30	0	0,144	108
18	1,5	0,8	320	400	80	30	0	0,141	103

Tabla 2. Evaluación del metaloceno 2

Ejemplo n.º	Met (mg)	TIBA (ml)	C_2^- (psi)	H_2 (ppm)	Temp ($^{\circ}C$)	Tiempo (min)	C_6^- (g)	mullita (g)	PE (g)
19	0,5	0,8	320	150	80	30	35	0,09	203

15

Ejemplo n.º	Met (mg)	TIBA (ml)	C ₂ (psi)	H ₂ (ppm)	Temp (°C)	Tiempo (min)	C ₆ (g)	mullita (g)	PE (g)
20	0,5	0,8	320	100	80	30	35	0,122	210
21	0,5	0,8	320	150	80	30	35	0,111	201
22	0,5	0,8	320	100	80	30	35	0,111	200
23	0,5	0,8	320	200	80	30	35	0,117	265
24	0,5	0,8	320	300	80	30	35	0,113	176

Tabla 3. Evaluación del metaloceno 3

Ejemplo	Met (mg)	TIBA (ml)	C ₂ (psi)	H ₂ (ppm)	Temp (°C)	Tiempo (min)	C ₆ (g)	mullita (g)	PE (g)
25	0,5	0,8	320	150	80	30	35	0,104	226
26	0,5	0,8	320	100	80	30	35	0,113	151
27	0,5	0,8	320	150	80	30	35	0,109	200
28	0,5	0,8	320	200	80	30	35	0,122	261
29	0,5	0,8	320	300	80	30	35	0,104	257

5 Tabla 4. Condiciones de LLDPE usando metaloceno 5

Ejemplo	Met (mg)	TIBA (ml)	C ₂ (psi)	H ₂ (ppm)	Temp (°C)	Tiempo (min)	C ₆ (g)	mullita (g)	PE (g)
30	1	0,8	320	150	80	30	38	0,093	239

Tabla 5. Resinas de polietileno elaboradas con metaloceno 1

Ejemplo	MI	HLMI	densidad	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	Eta_0	Tau_eta
1	0,00	0,00	0,9379	148,35	360,31	755,44	2,43	2,10	8,92E+05	1,22E+00
2	0,00	0,00	0,9476	70,89	173,92	332,08	2,45	1,91	2,74E+04	3,60E-02
3	0,00	0,00	0,9431	91,49	223,86	418,71	2,45	1,87	7,94E+04	1,11E-01
4	0,36	13,00	0,9519	47,79	132,97	268,42	2,78	2,02	8,36E+03	1,04E-02
5	1,00	26,90	0,9550	36,4	98,5	192,18	2,71	1,95	3,48E+03	4,14E-03
6	0,00	1,80	0,9347	84,85	208,85	413,15	2,46	1,98	1,56E+05	1,53E-01
7	0,25	5,60	0,9168	67,82	154,73	301,17	2,28	1,95	6,22E+04	4,49E-02
8	0,35	7,30	0,9130	65,67	147,09	276,07	2,24	1,88	2,32E+04	2,46E-02
9	0,58	17,00	0,9134	45,2	108,25	198,35	2,39	1,83	6,90E-03	6,90E-03
10	0,27	10,25	0,9222	46,81	122,4	243,04	2,61	1,99	1,00E-02	1,00E-02
11	0,89	31,00	0,9208	37,7	105,25	213,59	2,79	2,03	4,28E+03	4,36E-03
12	0,54	21,40	0,9170	43,94	107	203,17	2,44	1,90	4,22E+03	4,99E-03
13	0,75	31,80	0,9170	40,04	99,13	186,14	2,48	1,88	3,01E+03	3,99E-03
14	0,95	45,00	0,9170	35,54	91,19	181,62	2,57	1,99	2,04E+03	2,51E-03
15	0,58	19,22	0,9520	49,63	135,06	280,58	2,72	2,08	8,90E+03	9,13E-03
16	0,74	25,00	0,9532	43,38	121,25	245,01	2,8	2,02	6,26E+03	6,80E-03
17	1,34	46,00	0,9560	36,37	103,53	214,47	2,85	2,07	2,74E+03	3,54E-03
18	5,00	89,00	0,9579	31,25	90,92	187,27	2,91	2,06	1,65E+03	2,48E-03

10

Tabla 6. Resinas de polietileno elaboradas con metaloceno 2

Ejemplo	MI	HLMI	densidad	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	Eta_0	Tau_eta
19	0,69	15,00	0,9195	50,53	141,28	311,38	2,8	2,20	1,85E+04	8,63E-03

Ejemplo	MI	HLMI	densidad	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	Eta_0	Tau_eta
20	0,16	5,60	0,9187	61,35	184,54	409,94	3,01	2,22	4,93E+04	4,39E-02
21	0,90	18,80	0,9202	47,6	137,13	293,44	2,88	2,14	9,59E+03	8,90E-03
22	0,20	6,80	0,9182	56,06	172,66	385,1	3,08	2,23	4,62E+04	2,60E-02
23	1,47	28,70	0,9196	41,42	123,43	281,26	2,98	2,28	5,73E+03	5,74E-03
24	1,80	32,00	0,9142	38,4	110,42	242,78	2,88	2,20	4,04E+03	3,51E-03

Tabla 7. Resinas de polietileno elaboradas con metaloceno 3

Ejemplo	MI	HLMI	densidad	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	Eta_0	Tau_eta
25	1,20	28,00	0,9246	40,97	122,24	279,59	2,98	2,29	8,63E-03	9,47E-03
26	0,25	6,10	0,9196	70,49	174,96	367,3	2,48	2,10	5,17E+04	3,60E-02
27	0,44	13,10	0,9182	56,01	156,86	354,21	2,8	2,26	2,18E+04	2,16E-02
28	1,60	31,80	0,9227	40,52	108,24	214,22	2,67	1,98	4,12E+03	5,21E-03
29	2,90	58,98	0,9220	37,47	96,28	189,62	2,57	1,97	2,42E+03	3,35E-03

5 Tabla 8. Resinas de polietileno elaboradas con metaloceno 5

Ejemplo	MI	HLMI	densidad	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	Eta_0	Tau_eta
30	1,00	23,00	0,9200						5,11E+03	7,61E-03

Tabla 9. Comparación de MWD (distribución de pesos moleculares) entre resinas elaboradas con metaloceno 1 y metaloceno 4

10

Ejemplo	MI	HLMI	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
Resinas elaboradas con metaloceno 1							
7	0,25	5,60	67,82	154,73	301,17	2,28	1,95
17	1,34	46,00	36,37	103,53	214,47	2,85	2,07
18	5,00	89,00	31,25	90,92	187,27	2,91	2,06
Resinas elaboradas con metaloceno 4							
31	0,25	10,8	43,32	175,43	464,76	4,05	2,65
32	1,31	54,1	26,38	137,68	436,77	5,22	3,17
33	5,4	168,9	10,17	98,81	567,75	9,72	5,75

Resultados de polimerización

15

Un desafío en la producción de polietileno consiste en fabricar resinas LLDPE que tengan un índice de fusión bajo (menos de 1 MI) utilizando solo un único catalizador de metaloceno. Por ejemplo, las resinas LLDPE que tienen esta característica generalmente se elaboran usando dos metalocenos diferentes. Con referencia a los Ejemplos y las tablas de datos, se prepararon nuevos metalocenos con grupos heterohidrocarbilo laterales que contienen oxígeno según el Esquema 1 y se evaluaron en un reactor de banco. Estos metalocenos produjeron resinas LLDPE con MI más bajo usando mullita (alúmina revestida de sílice fluorada), en comparación con el producto de resinas usando metaloceno 5 y mullita en condiciones iguales o similares. En las polimerizaciones se utilizó triisobutilaluminio como cocatalizador.

20

El metaloceno 1 que tiene un grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ lateral en el ligando de ciclopentadienilo, caracterizado por

un átomo de oxígeno que tiene 3 átomos eliminados del anillo de ciclopentadienilo, produce un polímero de mayor peso molecular en comparación con el polímero producido en condiciones de polimerización similares utilizando metaloceno 5. La respuesta al hidrógeno observada para el metaloceno 1 es menor que la del metaloceno 5 en mullita. Por ejemplo, en comparación con el metaloceno 5, se necesita casi el doble de cantidad de hidrógeno en el reactor de banco para obtener un LLDPE con un índice de fusión de 1 cuando se utiliza metaloceno 1 sobre mullita.

Al aumentar la concentración de hidrógeno en el reactor de banco, el metaloceno 1 todavía produjo polímeros con una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha. Véanse la FIG. 1, la FIG. 2, la FIG. 3 y la Tabla 9. La distribución de pesos moleculares de los polímeros de metaloceno 1 fue más estrecha que la de las resinas elaboradas con metaloceno 4. Dado que el metaloceno 1 no sólo produce resinas de baja densidad y alto peso molecular, sino que también produce resinas de alta densidad y bajo peso molecular con distribuciones de pesos moleculares estrechas, es aplicable a aplicaciones de polimerización de doble bucle basadas en metaloceno.

También se observa que los grupos éter laterales de cadena más larga (grupos heterohidrocarbilo que contienen oxígeno) en el ligando de ciclopentadienilo tales como $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ (metaloceno 2) y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (metaloceno 3) influye menos en los comportamientos del catalizador para la polimerización de etileno que el grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ lateral en el ligando de ciclopentadienilo en metaloceno 1. Nuevamente, los nuevos metalocenos no solo son capaces de producir resinas de baja densidad y alto peso molecular, sino también de producir resinas de alta densidad y bajo peso molecular con distribuciones estrechas de pesos moleculares.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula:

5 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

10 X^1 es un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un heterohidrocarbilo C_1 a C_{12} ;

X^2 es un ligando de ciclopentadienilo sustituido con un grupo heterohidrocarbilo C_2 - C_{18} que comprende un átomo de oxígeno situado a 5 átomos de distancia o menos del ligando de ciclopentadienilo;

15 en donde X^1 y X^2 están unidos por un grupo de enlace de la fórmula $>ER^1R^2$, en donde E es C o Si, R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , y R^2 es un grupo alquenilo C_3 - C_{12} que tiene un doble enlace C=C terminal; y

20 X^3 y X^4 se seleccionan independientemente entre un haluro, hidruro, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} , un grupo heterohidrocarbilo C_1 - C_{20} , tetrahidroborato, u OBR^A_2 u OSO_2R^A en donde R^A es independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} .

25 2. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde X^1 es un ligando de fluorenilo sustituido con 2,7-dihidrocarbilo, en donde cada hidrocarbilo se selecciona independientemente entre un hidrocarbilo C_1 a C_8 o un heterohidrocarbilo C_1 a C_8 .

30 3. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde el grupo heterohidrocarbilo de X^2 se selecciona entre $[CH_2]_nOR^3$, en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4 y R^3 se selecciona entre un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} o un grupo heterohidrocarbilo C_1 - C_{12} , o en donde el grupo heterohidrocarbilo X^2 se selecciona entre $[CH_2]_nOCH_3$, $[CH_2]_nOCH_2CH_3$, $[CH_2]_nOC_6H_5$, $[CH_2]_nOC_6H_4-4-CH_3$, o $[CH_2]_nOC_6H_4-4-OCH_3$, en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4.

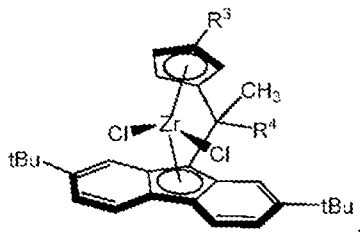
35 4. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde el átomo de oxígeno de X^2 está situado a 5 átomos de distancia del ligando de ciclopentadienilo.

5. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde el átomo de oxígeno de X^2 está situado a 4 átomos de distancia del ligando de ciclopentadienilo, o en donde el átomo de oxígeno de X^2 está situado a 3 átomos de distancia del ligando de ciclopentadienilo.

40 6. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde el grupo de enlace de la fórmula ER^1R^2 se selecciona entre $>CH[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>C(CH_3)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>C(C_6H_5)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>SiH[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_2CH=CH_2]$, $>CH[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>C(CH_3)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>C(C_6H_5)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>SiH[(CH_2)_3CH=CH_2]$, $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, o $>Si(C_6H_5)[(CH_2)_3CH=CH_2]$, preferentemente en donde el grupo de enlace de la fórmula ER^1R^2 se selecciona entre $>C(CH_3)[(CH_2)_2CH=CH_2]$ o $>C(CH_3)[(CH_2)_3CH=CH_2]$.

50 7. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde X^3 y X^4 se seleccionan independientemente entre F, Cl, Br, un hidruro, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} , un grupo hidrocarbiloóxido C_1 - C_{12} , un grupo hidrocarbiloamino C_1 - C_{12} , o un grupo trihidrocarbilsililo en donde cada hidrocarbilo es independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{12} .

8. Un metaloceno según la reivindicación 1, en donde el compuesto de metaloceno se selecciona entre:



55

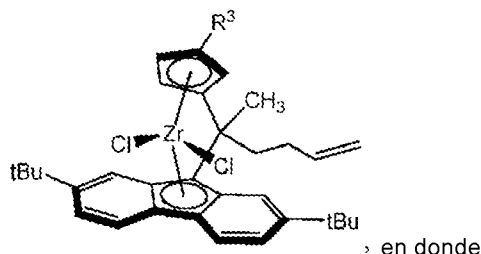
en donde

R^3 se selecciona entre $[CH_2]_nOCH_3$, $[CH_2]_nOCH_2CH_3$, $[CH_2]_nOC_6H_5$, $[CH_2]_nOC_6H_4-4-CH_3$, o $[CH_2]_nOC_6H_4-4-$

OCH_3 , en donde n se selecciona entre un número entero de 1 a 4, y R^4 se selecciona entre $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ en donde m es un número entero de 1 a 4; o

en donde el compuesto de metalloceno se selecciona entre:

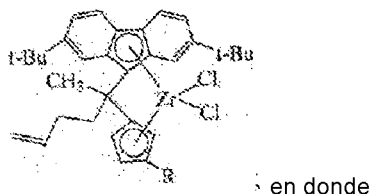
5



R^3 se selecciona entre $[\text{CH}_2]_n\text{OCH}_3$ o $[\text{CH}_2]_n\text{OC}_6\text{H}_5$, en donde n se selecciona entre un número entero de 2 a 4.

10

9. Un metalloceno según la reivindicación 1, en donde el compuesto de metalloceno se selecciona entre:



15 R se selecciona entre $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ C_6H_5 , o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$.

10. Una composición de catalizador para polimerizar olefinas, comprendiendo la composición de catalizador:

20

a) un compuesto de metalloceno según la reivindicación 1;

b) opcionalmente, un cocatalizador que comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos; y

25

c) un activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones (activador-soporte), un compuesto de organoboro, un compuesto de organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos.

30

11. Una composición de catalizador según la reivindicación 10, en donde el activador comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, y en donde:

el óxido sólido comprende sílice, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, calcia, óxido de zinc, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, sílice-titania, sílice-circonia, sílice-magnesia, alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminato de zinc, alúmina-boria, sílice-boria, fosfato de aluminio, aluminofosfato, aluminofosfato-sílice, aluminato de magnesio, titania-circonia, boehmita, heteropolitungstatos, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

35

el anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, bisulfato, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, triflato, mesilato, tosilato, tiosulfato, alquil sulfonato $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, aril sulfonato $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, trifluoroacetato, fluoroborato, fluorocirconato, fluorotitanato, o combinaciones de los mismos; o

40

en donde:

45

a) el óxido sólido comprende alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, o una mezcla de los mismos; y

b) el anión aceptor de electrones comprende fluoruro, sulfato o fosfato.

50

12. Una composición de catalizador según la reivindicación 10, en donde el activador comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones seleccionado entre alúmina fluorada, sílice fluorada, sílice-alúmina fluorada o alúmina revestida de sílice fluorada (mullita).

13. Una composición de catalizador según la reivindicación 10, en donde:

a) el cocatalizador opcional tiene una fórmula general:

5

i) $M^3(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$, en donde M^3 es boro o aluminio y n es de 1 a 3, ambos inclusive;

ii) $M^4(X^{10})_n(X^{11})_{2-n}$, en donde M^4 es magnesio o zinc y n es de 1 a 2, ambos inclusive; o

10 iii) M^5X^{10} , en donde M^5 es Li;

b) X^{10} es independientemente hidruro o un hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; y

c) X^{11} es independientemente un haluro, un hidruro, un hidrocarbilo C_1 a C_{20} , o un hidrocarbilóxido C_1 a C_{20} .

15

14. Una composición de catalizador según la reivindicación 10, en donde el cocatalizador opcional comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

20

15. Un proceso para polimerizar olefinas, comprendiendo el proceso poner en contacto al menos un monómero de olefina y la composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 10 en condiciones de polimerización para formar un polímero de olefina, en donde el al menos un monómero de olefina comprende etileno o etileno en combinación con un comonómero de olefina seleccionado entre propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, estireno, o una combinación de los mismos.

25

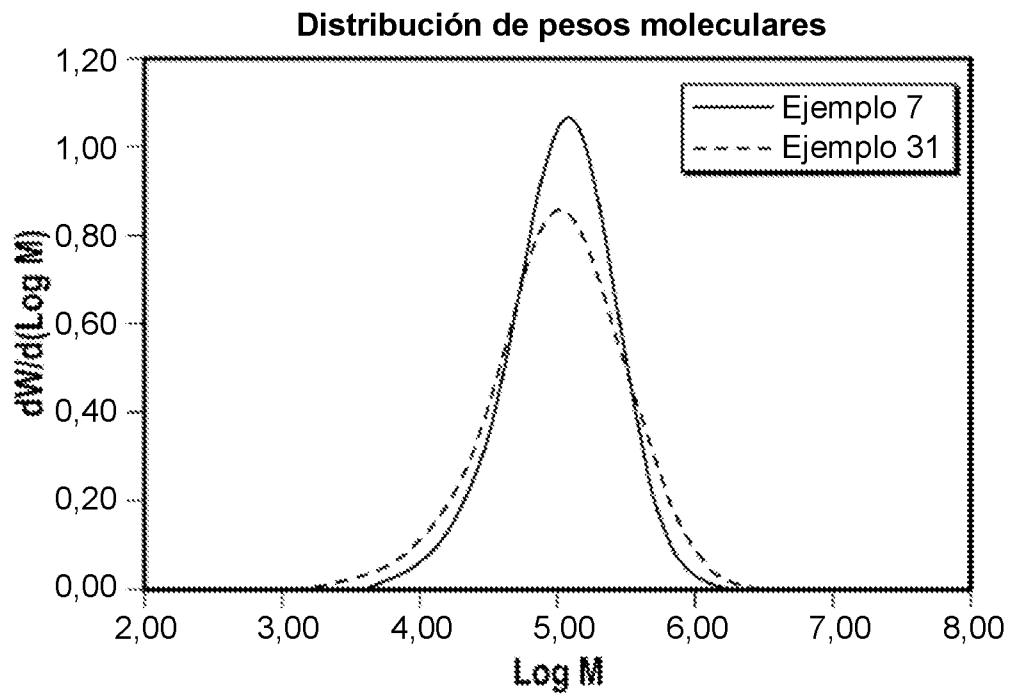


FIG. 1

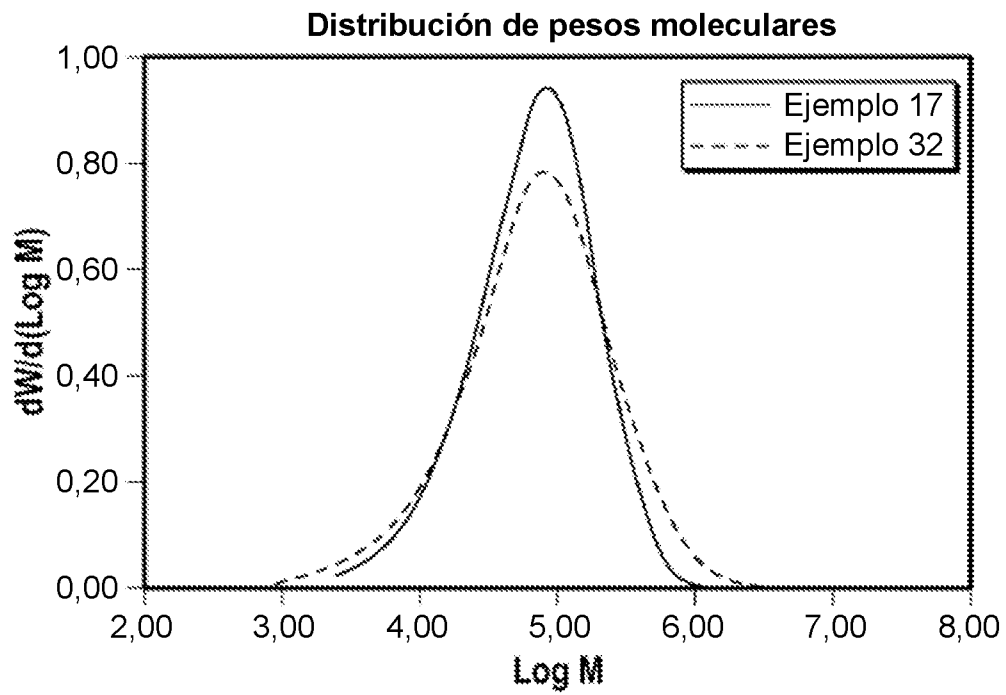


FIG. 2

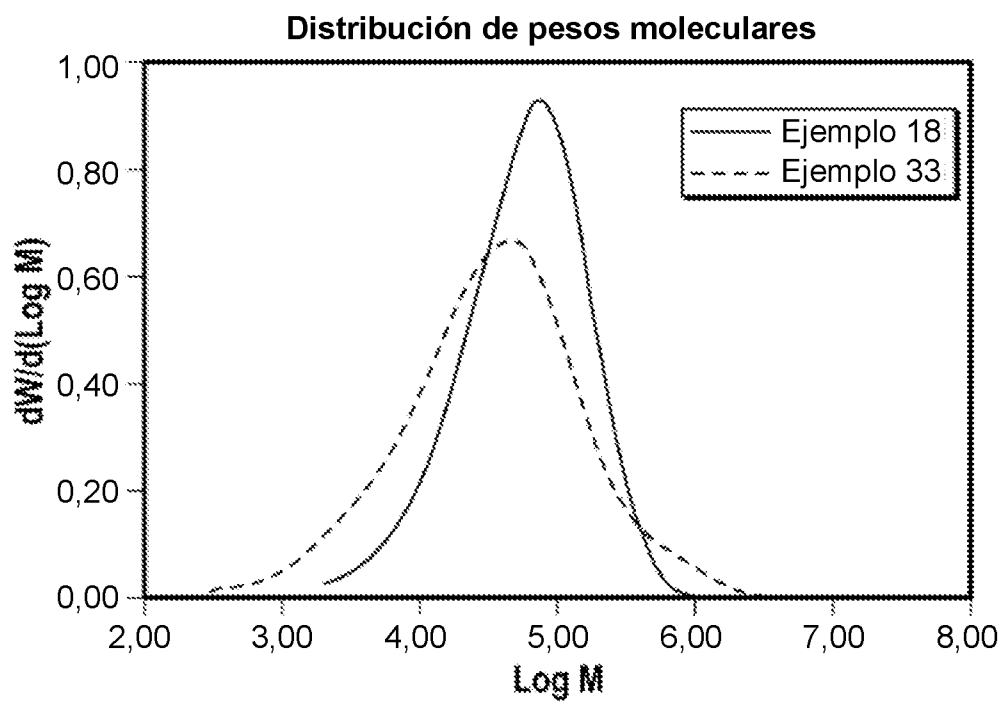


FIG. 3